



**Luís Miguel  
Albuquerque Amaral  
e Almeida**

**Aplicação de Funcionais Não Locais da Densidade  
a Sólidos, Superfícies e Agregados**



**Luís Miguel  
Albuquerque Amaral  
e Almeida**

**Aplicação de Funcionais Não Locais da Densidade  
a Sólidos, Superfícies e Agregados**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Física, realizada sob a orientação do Prof. Dr. Carlos Manuel Baptista Fiolhais, Professor Catedrático do Departamento de Física da Universidade de Coimbra, e do Prof. Dr. Vítor José Babau Torres Professor Catedrático do Departamento de Física da Universidade de Aveiro.

## **o júri**

presidente

**Prof. Dr. Fernando Manuel dos Santos Ramos**  
professor catedrático da Universidade de Aveiro

**Prof. Dr. Carlos Manuel Baptista Fiolhais**  
professor catedrático do Departamento de Física da Universidade de Coimbra

**Prof. Dr. Vítor José Babau Torres**  
professor catedrático do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

**Prof. Dr. José Luís Rodrigues Júlio Martins**  
professor catedrático do Departamento de Física do Instituto Superior Técnico

**Prof. Dr. António Luís Campos de Sousa Ferreira**  
professor associado do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

**Prof. Dr. José Fernando Ferreira Mendes**  
professor associado do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

**Prof. Dr. Fernando Manuel da Silva Nogueira**  
professor auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Coimbra

## agradecimentos

Quero agradecer, em primeiro lugar, ao meu orientador Prof. Dr. Carlos Fiolhais pelo seu constante encorajamento ao longo dos anos de trabalho e preparação que conduziram à realização desta tese. Pela sua incansável ajuda, especialmente na escrita dos vários artigos publicados e na revisão desta tese.

Desejo expressar um agradecimento muito especial ao Prof. Dr. John Perdew, da Universidade de Tulane, Nova Orleães, EUA, com quem tive o prazer de colaborar. Os seus preciosos ensinamentos e a sua ajuda foram cruciais para a realização deste trabalho.

Agradeço também ao Dr. Armando Vieira pela sua disponibilidade em relação ao uso do código de esferas de geleia.

Endereço um agradecimento ao Prof. Mauro Causà, da Universidade de Alessandria, Itália, pela hospitalidade e colaboração na adaptação do programa CRYSTAL e ao Prof. Dr. António Paixão da Universidade de Coimbra, que me apresentou esse programa.

Agradeço igualmente aos Prof. Angel Rubio e Dr. Miguel Marques pela hospitalidade na Universidade de Valladolid, Espanha.

Uma palavra de agradecimento para o meu colega, da Universidade de Aveiro Dr. Leonel Marques pelo seu precioso auxílio em aspectos de cristalografia.

Quero agradecer ainda a colaboração da Dra. Célia Henriques, da Universidade Nova de Lisboa, na parte do trabalho respeitante a superfícies.

Desejo salientar a disponibilidade do meu colega Dr. Manuel Barroso pelo apoio dos meios informáticos utilizados no Departamento de Física da Universidade de Aveiro. Igualmente agradeço ao Dr. Nelson Pinho pela sua ajuda com os meios informáticos.

Gostaria também de agradecer ao Dr. Fernando Nogueira da Universidade de Coimbra pela introdução aos métodos de pesquisa de mínimos e auxílio com os meios informáticos do Centro de Física Computacional da Universidade de Coimbra.

Finalmente quero agradecer ao Prof. Dr. Vítor Torres, da Universidade de Aveiro, co-orientador, pelas várias discussões mantidas acerca deste tema e também pela sua ajuda na revisão da tese.

O presente trabalho de doutoramento teve apoio financeiro da acção 5.3 do PRODEP III e do Centro de Física Computacional da Universidade de Coimbra, através de vários projectos financiados pela Fundação para a Ciência e Tecnologia.

## palavras-chave

Física computacional, teoria dos funcionais da densidade, modelo de geleia, agregados, superfícies, monolacunas, metais simples.

## resumo

Utiliza-se o método de Kohn-Sham da teoria dos funcionais da densidade no cálculo das energias de agregados, de superfícies e de sólidos de metais simples. Partindo da Aproximação da Densidade Local (LDA) são aplicados outros funcionais não-locais de densidade: Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) e Meta Aproximação do Gradiente Generalizado (MGGA).

Estes funcionais são testados inicialmente, no quadro do modelo de geleia, em esferas e em superfície planas. Usando o Modelo da Gota Líquida é proposto um método de extracção das energias de superfície a partir das energias das esferas de geleia. Uma nova fórmula simples para calcular as energias de superfície é apresentada. As energias de esferas de geleia aproximam-se dos valores exactos por esta ordem: LDA, GGA e MGGA. Por outro lado, a GGA subestima a energia de superfície, enquanto a LDA e a MGGA fornecem valores próximos dos exactos.

São também calculadas as energias de formação de vazios quer a partir de séries de esferas ocas quer a partir das energias de superfície e de curvatura. A ordem que resulta da aplicação dos vários funcionais é semelhante em ambos os métodos. Os valores da LDA e GGA são próximos aom passo que a MGGA apresenta valores superiores aos anteriores.

É utilizado o código CRYSTAL98 para cálculo de metais simples (Li, Be, Na, Mg e Al) extensos, em fatias ou com monolacunas. A energia de superfície é extraída a partir de séries de energia de fatias.

A comparação com energias experimentais não permite esclarecer completamente a melhoria dos funcionais não locais de densidade relativamente à LDA. Porém, a ordem relativa das energias obtidas pelos vários funcionais é, em geral, semelhante às previsões baseadas no modelo de geleia.

**keywords**

Computational physics, density functional theory, jellium model, clusters, surfaces, monovacancies, simple metals.

**abstract**

The Kohn-Sham methods of density functional theory are used in energy calculations of simple metals clusters, surfaces and solids. Starting from the Local Density Approximation (LDA) other non-local density functionals are applied: Generalized Gradient Approximation (GGA) and Meta Generalized Gradient Approximation (MGGA).

These functionals are first tested in the jellium model, on spheres and planar surfaces. Using the Liquid Drop Model a new method of extracting surface energies is proposed based on jellium energy spheres. A new simple formula to calculate surface energies is presented. The energies of jellium spheres get close to the exact values following this order: LDA, GGA and MGGA. On the other hand, GGA underestimates the surface energy, while LDA and MGGA produce values close to the exact ones.

Void formation energies are also calculated from series of spheres with voids or from surface and curvature energies. The ordering which comes out from the application of the various functionals is similar in both methods. The LDA and GGA values are close while the MGGA gives values above the previous ones.

The CRYSTAL98 code is used to calculate crystalline simple metals (Li, Be, Na and Al) in bulk, slabs or crystals with monovacancies. The surface energy is extracted from series of slab energies.

The comparison with experimental energies does not allow to see a clear improvement of the non-local density functionals with respect to LDA. However, the relative ordering of the energies given by the various functionals is, in general, similar to the predictions based on the jellium model.

## Prefácio

As publicações científicas relacionadas com o presente trabalho de doutoramento que foram ou estão para ser publicadas em revistas e actas especializadas enumeram-se por ordem cronológica:

- Zidan Yan, John P. Perdew, Stefan Kurth, Carlos Fiolhais and Luís Almeida, "Density Functional versus Wavefunction Methods: Toward a benchmark for the jellium surface energy", *Physical Review B*, 61:2595, 2000. Erratum: *Physical Review B*, 64:049904, 2001.
- Carlos Fiolhais and L. M. Almeida, "Comparison of density functional approximations in the jellium model for metal clusters", in *Advances in Quantum Many-Body Theory*, World Scientific, Singapore, e *International Journal of Modern Physics B*, 15,10-11:1724, 2001.
- L. M Almeida, John P. Perdew, and Carlos Fiolhais, "Surface and curvature energies from jellium spheres: Density functional hierarchy and quantum Monte Carlo", *Physical Review B*, 66:075115, 2002.
- Carlos Fiolhais and L. M. Almeida, "Application of non-local density functionals to clusters, surfaces and voids", *Condensed Matter Theories*, 18:279, 2003.
- L. M. Almeida, Carlos Fiolhais and M. Causà, "Properties of simple metals beyond the local density approximation of density functional theory", *International Journal of Quantum Chemistry*, 91:224, 2003.
- Carlos Fiolhais, L. M. Almeida and C. Henriques, "Extraction of aluminium surface energies from slab calculations: perturbative and non-perturbative approaches", *Progress in Surface Science*, 74:209, 2003.
- Carlos Fiolhais and L. M. Almeida, "Surface energies of simple metals from slabs: A comparison of exchange-correlation density functionals", *International Journal of Quantum Chemistry*, 101:645, 2005.

- J. Tao, J. Perdew, L. M. Almeida, C. Fiolhais, and S. Kümmel, "Nonempirical Density Functionals Investigated for Jellium: Spin-Polarized Surfaces, Spherical Clusters, and Bulk Linear Response", *a submeter*.
- L.M. Almeida and C. Fiolhais, "Vacancy formation energies of simple metals", *a submeter*.

Aveiro, 14 de Março de 2005



# Índice

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Métodos de cálculo da estrutura electrónica</b>	<b>5</b>
2.1	Aproximação de Hartree . . . . .	5
2.2	Métodos de Hartree-Fock e da Interacção de Configurações . . . . .	6
2.3	Métodos Quânticos de Monte-Carlo . . . . .	9
2.4	Teoria dos Funcionais da Densidade . . . . .	12
2.4.1	Teoremas de Hohenberg-Kohn . . . . .	13
2.4.2	Equações de Kohn-Sham . . . . .	14
2.4.3	Funcionais de troca e correlação . . . . .	16
	Aproximação da Densidade Local . . . . .	16
	Aproximação da Expansão de Gradiente . . . . .	20
	Condições limite para funcionais de troca e correlação . . . . .	21
	Correcção de auto-interacção . . . . .	23
	Aproximação do Gradiente Generalizado . . . . .	23
	Funcionais híbridos . . . . .	26
	Meta Aproximação do Gradiente Generalizado . . . . .	26
	Aproximação das fases aleatórias . . . . .	29
	Escada de Jacob . . . . .	30
<b>3</b>	<b>O modelo de geleia</b>	<b>33</b>
3.0.4	O modelo de geleia estabilizada . . . . .	34
3.0.5	Correcções perturbativas ao modelo de geleia . . . . .	36
3.1	Superfícies . . . . .	37
3.2	Agregados . . . . .	43
3.3	O Modelo de Gota Líquida . . . . .	51

3.4	Vazios em geleia . . . . .	60
<b>4</b>	<b>Sistemas reais</b>	<b>67</b>
4.1	O código CRYSTAL98 . . . . .	71
4.2	Cálculo de propriedades de metais simples . . . . .	72
4.3	Energias de superfície de metais simples . . . . .	79
4.3.1	Comparação de métodos . . . . .	81
4.3.2	Resultados de energias de superfície . . . . .	84
4.3.3	Anisotropia de superfície . . . . .	85
4.3.4	Comparação com o modelo de geleia . . . . .	88
4.4	Lacunas em metais simples . . . . .	89
<b>5</b>	<b>Conclusões</b>	<b>95</b>
	<b>Lista de figuras</b>	<b>99</b>
	<b>Lista de tabelas</b>	<b>100</b>
	<b>Referências</b>	<b>102</b>

# Capítulo 1

## Introdução

A resolução da equação de Schrödinger para sistemas de muitos electrões tem sido tentada desde que surgiu a mecânica quântica. A obtenção por métodos analíticos de soluções exactas para sistemas com mais de duas partículas revela-se quase sempre impossível. Uma resolução numérica do problema é, portanto, necessária para sistemas deste tipo, desde os mais simples, como pequenos átomos, até aos mais complexos, como grandes biomoléculas. Vários métodos de cálculo da estrutura electrónica têm sido utilizados recorrendo a diversas técnicas e aproximações.

A primeira abordagem ao problema de moléculas e sólidos (electrões e núcleos) consiste em escrever o hamiltoniano,  $\mathcal{H}$ , que aparece na equação de Schrödinger independente do tempo:

$$\mathcal{H}\Psi = \mathcal{E}\Psi, \quad (1.1)$$

onde  $\Psi$  é a função de onda do sistema e  $\mathcal{E}$  a energia.

A aproximação de Born-Oppenheimer [BO27] é uma simplificação muito útil. A base física por detrás dela é a muito maior rapidez dos electrões em relação ao núcleos. Assim, para cada mudança de configuração dos núcleos, os electrões ajustam-se imediatamente. O hamiltoniano pode ser então aproximado pela soma do hamiltoniano relativo ao movimento dos núcleos com o hamiltoniano relativo ao movimento dos electrões (hamiltoniano electrónico), sendo as respectivas equações de Schrödinger resolvidas de forma independente. Os efeitos relativistas nos electrões podem ser negligenciados especialmente no caso dos elementos mais leves. O hamiltoniano electrónico escreve-se

$$H = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N v^{ext}(\vec{r}_i) + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad (1.2)$$

sendo  $N$  é o número de electrões,  $\hbar$  a constante de Planck  $h$  dividida por  $2\pi$ ,  $m_e$  a massa electrónica, e  $v^{ext}$  o potencial externo devido aos núcleos,  $\vec{r}_i$  a posição do electrão  $i$ ,  $\epsilon_0$  a

permeabilidade eléctrica no vazio e  $e$  a carga do electrão. É prática corrente, no cálculo de estruturas electrónicas, simplificar esta expressão escolhendo um sistema de unidades em que  $\hbar = 1$ ,  $m_e = 1$ ,  $e^2/4\pi\epsilon_0 = 1$ , ficando então as energias em hartrees (1 hartree = 27,21 eV) e os comprimentos em bohrs (1 bohr = 0,5292 Å).

Para resolver numericamente a equação de Schrödinger, com  $H$  dado por (1.2), podemos utilizar vários processos. Entre os métodos mais comuns encontram-se os métodos de Hartree-Fock (HF), da Interação de Configurações (*Configuration Interaction*, CI) e Métodos Quânticos de Monte-Carlo (*Quantum Monte-Carlo*, QMC). Normalmente a complexidade dos cálculos cresce muito rapidamente com o número de partículas. Assim, estes métodos de obter a função de onda não são utilizados de forma generalizada em cálculos de estrutura electrónica. Em CI o problema é mais acentuado, pelo que, mesmo com o nível actual da capacidade de cálculo dos computadores, a obtenção de resultados precisos é impraticável para sistemas com mais de duas dezenas de partículas.

Contudo, muitas vezes estamos apenas interessados em conhecer o valor da energia do sistema e a densidade electrónica e não a função de onda. Assim, tem conhecido recentemente grande sucesso um método que, à partida, renuncia a encontrar a função de onda: a Teoria dos Funcionais da Densidade (*Density Functional Theory*, DFT). Esta teoria, que é formalmente exacta, tem tido um grande desenvolvimento nos últimos anos, sendo hoje a principal ferramenta em cálculos da estrutura electrónica de sólidos e em cálculos moleculares.

Um indicador do uso crescente da DFT é decerto o número de registos acerca deste método na base de dados do INSPEC [AM00]. Na figura 1.1 pode verificar-se o crescimento da popularidade da DFT relativamente ao HF ou à CI. O aumento do número de trabalhos que usam a DFT é exponencial enquanto o aumento do número de registos totais contidos no INSPEC é apenas linear. Tem-se registado também um interesse crescente pelo método de QMC, apesar de ser muito menos usado que a DFT.

Em 2004 o número de publicações baseada na DFT já deverá ter ultrapassado 1% do total dos artigos catalogados no INSPEC! O grande impacte da DFT deve-se à sua precisão aliada ao esforço computacional relativamente reduzido em comparação com os métodos que requerem o cálculo da função de onda. No quadro da DFT o método de Kohn-Sham, que descreveremos no capítulo seguinte, tem sido de longe o mais utilizado.

O método de Kohn-Sham exige o conhecimento de um termo da energia, denominado energia de troca e correlação, cujo funcional da densidade é todavia desconhecido. O

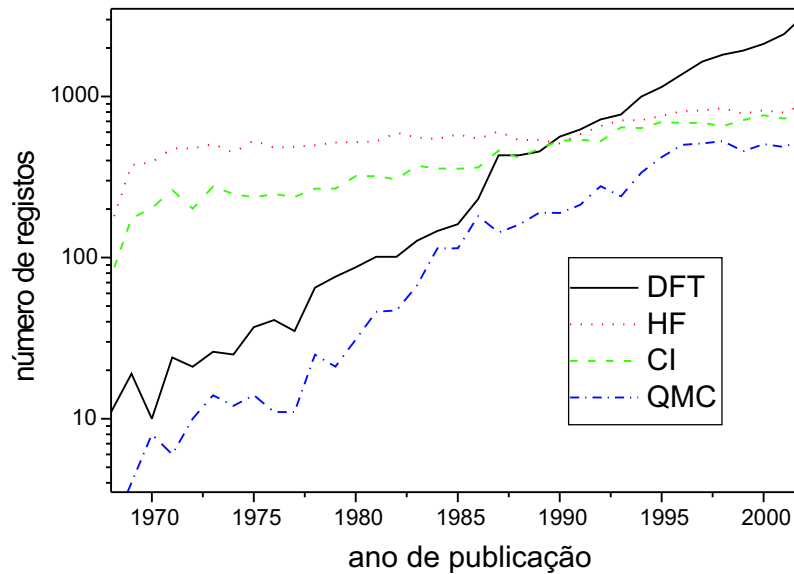


Figura 1.1: Indicadores do uso crescente da DFT, HF, CI e QMC. O registo DFT é obtido pela pesquisa na base de dados do INSPEC das palavras-chave, em simultâneo, "density", "functional" e "theory". O mesmo processo é aplicado aos outros registos: HF ("hartree" e "fock"), CI ("configuration" e "interaction") e QMC ("quantum", "monte" e "carlo").

conhecimento deste termo constitui o limite à obtenção, por este método, da energia exacta de um sistema quântico. Assim, têm sido desenvolvidos vários funcionais da densidade que aproximam a energia de troca e correlação. A avaliação do desempenho de alguns destes funcionais é o objectivo central desta tese. Para isso estudaremos metais simples (isto é, metais cujas ligações interatómicas são asseguradas por electrões  $s$  e  $p$ ) usando tanto o modelo de geleia (que supõe um fundo uniforme de carga positiva) como uma modelação atomística mais realista. Uma vez que a DFT se aplica a qualquer arranjo de iões será considerada toda uma variedade de estruturas: sólidos extensos, superfícies, agregados e lacunas.

No capítulo seguinte faremos uma revisão da DFT, focando em especial as aproximações utilizadas para obter a energia de troca e correlação. Apresentaremos a Aproximação da Densidade Local, cujos resultados serão comparados com outros correspondentes a funcionais não-locais de densidade. Dentro da classe dos funcionais não-locais (ou mais propriamente semi-locais) introduziremos a Aproximação do Gradiente Generalizado e a Meta Aproximação do Gradiente Generalizado, que envolvem gradientes da densidade. Alguns métodos que não envolvem a densidade mas antes a função de onda serão também referidos para efeitos de comparação.

No capítulo 3 introduziremos o modelo de geleia para metais simples que servirá

para efectuar testes iniciais aos referidos funcionais de densidade. Esferas, superfícies e vazios (cavidades) esféricos serão os sistemas estudados com este modelo. Proporemos um novo método de extracção da energia de superfície a partir das energias de esferas de geleia, ultrapassando as dificuldades que decorrem dos efeitos quânticos de tamanho. Este método tem por base o Modelo de Gota Líquida, que será também introduzido neste capítulo.

No capítulo 4 apresentaremos alguns cálculos de metais simples reais. Aqui a qualidade dos funcionais será testada por comparação directa com algumas medidas experimentais. Os métodos da DFT serão aplicados a metais simples utilizando o código CRYSTAL98, um programa que permite efectuar cálculos *ab-initio* com o método de Kohn-Sham para sistemas atomísticos. Os resultados serão comparados com os do capítulo 3 relativos ao modelo de geleia. Calcularemos energias com os vários funcionais tanto para sistemas extensos como para superfícies e monolacunas. As energias de superfície terão por base cálculos de energias de fatias apesar de estas exibirem efeitos quânticos de tamanho. As energias de formação de monolacunas para os vários funcionais de densidade serão também comparadas com os resultados para cavidades esféricas na geleia. Finalmente, o Modelo de Gota Líquida permitirá relacionar energias de superfície com energias de lacunas.

# Capítulo 2

## Métodos de cálculo da estrutura electrónica

### 2.1 Aproximação de Hartree

Na aproximação de Hartree [Har27, Har28, Har29] para átomos polieletrónicos cada electrão move-se independentemente dos outros sob a acção de um campo efectivo que resulta da atracção do núcleo e da repulsão média dos restantes.

Esta aproximação parte de um *ansatz* para a função de onda de  $N$  electrões, que é simplesmente o produto das funções de onda individuais:

$$\Psi(\vec{r}_1, \sigma_1, \vec{r}_2, \sigma_2, \dots, \vec{r}_N, \sigma_N) = \psi_1(\vec{r}_1, \sigma_1) \psi_2(\vec{r}_2, \sigma_2) \dots \psi_N(\vec{r}_N, \sigma_N), \quad (2.1)$$

onde  $(\vec{r}_k, \sigma_k)$  são a posição e o spin, que pode ser  $\alpha, \beta$  (respectivamente spin *up* e *down*), do electrão  $k$  e  $\psi_k(\vec{r}_k, \sigma_k)$  as funções de onda individuais, as chamadas orbitais. A função de onda escrita nesta forma é conhecida por produto de Hartree. Um hamiltoniano de partículas independentes é o somatório dos hamiltonianos de partícula única:

$$H = \sum_k^N h_k, \quad (2.2)$$

onde

$$h_k = -\frac{1}{2}\nabla_k^2 + v_k^{ext}, \quad (2.3)$$

em que  $v_k^{ext}$  é o potencial criado por todos os núcleos sobre o electrão  $k$ . Hartree [Har28, Har29] propôs adicionar a (2.3) um termo de repulsão electrónica, continuando o hamiltoniano a ser de partículas independentes. Este termo de Hartree descreve em média o campo produzido sobre um electrão por todos os outros:

$$v_i^{Har}(\vec{r}) = \sum_{j \neq i} \int \frac{|\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}', \quad (2.4)$$

dependendo agora da orbital  $i$  e a sua inclusão conduz ao hamiltoniano efectivo de partícula única

$$h_i^{eff} = h + v_i^{Har}. \quad (2.5)$$

A energia total do sistema é então

$$E = \sum_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_i \int \psi_i^*(\vec{r}) v_i^{Har}(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.6)$$

sendo  $\epsilon_i$  os valores próprios individuais do hamiltoniano (2.5). O segundo termo corrige a dupla contagem das interacções electrão-electrão presente no somatório dos  $\epsilon_i$ . A resolução da equação de Schrödinger com o hamiltoniano efectivo é efectuada por um processo auto-consistente [Har28], razão pela qual o método é chamado método do campo auto-consistente de Hartree. O processo é iterativo e engloba a seguinte sequência de operações:

1) Partindo de um conjunto de funções monoelectrónicas  $\psi_i(\vec{r})$  (por exemplo, orbitais hidrogenóides com valores escolhidos para os parâmetros de carga nuclear eficaz) constroem-se o hamiltoniano  $h^{eff}$ .

2) Resolvem-se as equações  $h^{eff}\psi_i = \epsilon_i\psi_i$ . As novas funções  $\psi_i$  não coincidem com as anteriores, esperando-se que sejam melhores.

3) Calcula-se o novo hamiltoniano e retoma-se o processo 2) até que os valores próprios concordem, dentro de uma certa aproximação, com os do ciclo anterior. Atingido este objectivo diz-se que as soluções são auto-consistentes.

A aproximação de Hartree sofre sérios problemas revelando-se, na maior parte dos casos, demasiado grosseira. De facto, ela pode ser compreendida como o resultado do princípio variacional: obtém-se minimizando o valor expectável do hamiltoniano (1.2) com as funções (2.1). O problema principal é a violação do princípio de exclusão de Pauli, um dos princípios fundamentais da teoria quântica. Observa-se que a função de onda (2.1) não é anti-simétrica relativamente à troca de partículas. No entanto, a aproximação de Hartree foi o primeiro passo para chegar ao método de Hartree-Fock que ainda hoje é bastante usado e que descreveremos a seguir.

## 2.2 Métodos de Hartree-Fock e da Interacção de Configurações

O método de Hartree-Fock ([Har28, Foc30]), HF, consiste em encontrar por um processo variacional uma solução aproximada da equação de Schrödinger de muitos electrões in-



corporando a propriedade de anti-simetria na função de onda. A função de onda é, neste método, uma combinação linear de produtos de funções de onda individuais  $\psi_j(\vec{r}_i, \sigma_i)$  (produtos de Hartree).

A função antisimétrica mais simples é o determinante de Slater

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1, \sigma_1) & \psi_1(\vec{r}_2, \sigma_2) & \dots & \psi_1(\vec{r}_N, \sigma_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1, \sigma_1) & \psi_2(\vec{r}_2, \sigma_2) & \dots & \psi_2(\vec{r}_N, \sigma_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\vec{r}_1, \sigma_1) & \psi_N(\vec{r}_2, \sigma_2) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N, \sigma_N) \end{vmatrix}. \quad (2.7)$$

A função de onda exacta de um sistema de muitas partículas poderá não ser um único determinante de Slater, mas esta é decerto uma aproximação razoável. Variando o valor expectável do hamiltoniano

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle, \quad (2.8)$$

com a condição subsidiária de ortonormalidade das orbitais

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}, \quad (2.9)$$

equivale a fazer

$$\delta F = 0, \quad (2.10)$$

em que  $\delta$  significa variação relativamente a qualquer orbital e onde

$$F = \langle \Psi | H | \Psi \rangle - \sum_{i,j} \lambda_{ij} (\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij}), \quad (2.11)$$

com  $\lambda_{ij}$  parâmetros chamados multiplicadores de Lagrange. Há várias soluções para a equação variacional (2.10) a que correspondem vários conjuntos de multiplicadores de Lagrange. Se escolhermos multiplicadores não nulos apenas para  $i = j$ , isto é,

$$\lambda_{ij} = \epsilon_i \delta_{ij}, \quad (2.12)$$

obtemos as equações de Hartree-Fock

$$\begin{aligned} \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v^{ext}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) + \sum_j \int \frac{|\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \psi_i(\vec{r}) - \\ - \sum_j \int \frac{\psi_j^*(\vec{r}') \psi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \psi_j(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}). \end{aligned} \quad (2.13)$$

Estas equações podem ser resolvidas numericamente por um processo auto-consistente, encontrando-se as funções próprias,  $\psi_i$ , e os respectivos valores próprios,  $\epsilon_i$ , que naturalmente serão diferentes dos obtidos com o método de Hartree.

Podemos ter  $p$  orbitais com spin  $\alpha$  e  $m$  orbitais com spin  $\beta$ , sendo  $p + m = N$ . No método de Hartree-Fock restrito (RHF) faz-se  $m = p$ , ao passo que no método de Hartree-Fock não restrito (UHF) se tem  $m \neq p$ .

A energia total é dada por

$$E^{HF} = \sum_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left[ \int \int \psi_i^*(\vec{r}) \frac{|\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_i(\vec{r}) d\vec{r} d\vec{r}' - \int \int \psi_i^*(\vec{r}) \frac{\psi_j^*(\vec{r}') \psi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_j(\vec{r}) d\vec{r} d\vec{r}' \right], \quad (2.14)$$

em que o segundo termo, tal como no método de Hartree, corrige a dupla contabilização das energias de interacção electrão-electrão existente no somatório dos valores próprios. Atendendo ao princípio variacional, a energia de Hartree-Fock é inferior à de Hartree.

A multiplicidade de funções aliada à complexidade das equações torna, porém, muito difícil o problema de resolver as equações de HF. Roothaan [Roo51] propôs que se expandissem as orbitais num conjunto fixo de funções de base, limitando a variação das orbitais à variação de alguns parâmetros, o que simplifica bastante a resolução do problema. Apesar de incluir uma aproximação adicional, foi este método, chamado de Hartree-Fock-Roothaan, que levou ao uso generalizado do método de HF. A simplificação devida a Roothaan tem sido também utilizada para resolver as equações de Kohn-Sham da DFT, que serão introduzidas na secção 2.4. A precisão do cálculo depende, então, da correcta escolha das funções de base. Quanto maior for o número de termos na expansão das orbitais melhor será a aproximação ao resultado exacto da teoria considerada (HF ou DFT). Mas, na prática, esta expansão em funções de base é limitada pelos meios computacionais disponíveis.

Voltando aos fundamentos do método de HF, o determinante de Slater inclui evidentemente os efeitos de troca por via da antisimetria da função de onda multi-electrónica, mas ignora as correlações causadas pelo correcto tratamento da repulsão coulombiana entre os electrões. Ou seja, o método de HF trata as repulsões inter-electrónicas em média, o que é apenas uma aproximação. A diferença entre a energia exacta e a energia de HF é, por definição, a energia de correlação. Notemos que a energia de correlação é um efeito de muitos corpos cuja origem não é quântica ao contrário da energia de troca, que é um efeito puramente quântico. As correlações podem ser incluídas introduzindo no princípio variacional uma combinação linear de determinantes de Slater. Este método denomina-se Interacção de Configurações (*Configuration Interaction*, CI). No CI o número de determinantes de Slater cresce de uma forma exponencial com o número de orbitais ocupadas,

o que reduz a sistemas pequenos as possibilidades práticas deste cálculo. Contudo, algumas simplificações permitem reduzir a complexidade do CI, tais como incluir apenas os determinantes de maior relevância: é o que acontece no Método dos Agregados Acoplados (*Coupled-Cluster*, CC) [Č66, Č69]. Ainda assim o tempo de um cálculo de CC aumenta com a sexta potência do número de partículas [FMNR01].

## 2.3 Métodos Quânticos de Monte-Carlo

O nome de Métodos Quânticos de Monte-Carlo (*Quantum Monte-Carlo*, QMC) aplica-se a várias técnicas para resolver a equação de Schrödinger que se baseiam em amostragens aleatórias da função de onda no espaço.

O mais simples é o Método de Monte-Carlo Variacional (*Variational Monte-Carlo*, VMC), que usa um processo de integração estocástica para encontrar o valor expectável do hamiltoniano no quadro do princípio variacional. O valor expectável do hamiltoniano calculado com a função de onda de ensaio  $\psi_T$  ( $T$  de *trial*, ensaio), naturalmente mais complicada que uma função de onda de HF, é sempre superior ao valor exacto da energia  $E_0$  do estado fundamental

$$E_V = \frac{\int \psi_T^*(R) H \psi_T(R) dR}{\int \psi_T^*(R) \psi_T(R) dR} \geq E_0, \quad (2.15)$$

em que  $R = \{\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N\}$  representa a posição de todos os electrões, ignorando-se aqui, por simplicidade, a dependência do spin.

O VMC resolve o problema da integração no espaço multidimensional das posições de todos os electrões ( $3N$  para um sistema de  $N$  electrões) de uma forma mais eficiente do que os métodos tradicionais.

Outro método de QMC, o Método de Difusão de Monte-Carlo (*Diffusion Monte-Carlo*, DMC), trata o mesmo problema mas de uma outra maneira. Pretende-se, neste caso, resolver a equação de Schrödinger dependente do tempo introduzindo um tempo imaginário,  $\tau = i \times t$ ,

$$-\frac{\partial \Phi(R, \tau)}{\partial \tau} = (H - E_{os}) \Phi(R, \tau), \quad (2.16)$$

sendo  $\Phi$  uma função de onda dependente do tempo e  $E_{os}$  uma energia arbitrária (dita de *offset*). Se ignorarmos o potencial no hamiltoniano e  $E_{os}$  esta equação reduz-se a

$$\frac{\partial \Phi(R, \tau)}{\partial \tau} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \Phi(R, \tau), \quad (2.17)$$

que é obviamente uma equação de difusão no espaço  $3N$ -dimensional (este facto está na origem do nome do método). A solução,  $\Phi(R, \tau)$ , da equação de difusão pode ser descrita por uma distribuição de partículas brownianas (*walkers*). Por outro lado, a equação completa (2.16) pode ser reescrita na forma integral para um tempo  $\tau + \tau'$

$$\Phi(R, \tau + \tau') = \int G(R, R', \tau') \Phi(R', \tau) dR', \quad (2.18)$$

em que  $G(R, R', \tau')$  é uma função de Green (propagador) que obedece à mesma equação que a função de onda, podendo ser expandida usando as funções próprias  $\Psi_i$  e valores próprios  $E_i$  do hamiltoniano  $H$ :

$$G(R, R', \tau) = \sum_i \Psi_i(R) e^{-\tau(E_i - E_{os})} \Psi_i^*(R'). \quad (2.19)$$

Para um tempo de difusão  $\tau$  infinito a função de onda converge para a função de onda do estado fundamental  $\Psi_0$ , desde que se faça  $E_{os} = E_0$ .

Porém, salvo muito poucos casos, não se conhece explicitamente a função de Green exacta. Podem ser utilizadas aproximações [RCAJ82] válidas para pequenos valores de  $\tau$ . A solução é obtida, na prática, por um algoritmo de evolução das partículas brownianas.

O DMC na sua versão mais simples apenas admite distribuições positivas, uma vez que usa distribuições probabilísticas. Subsiste portanto a dificuldade de tratar sistemas de muitos fermiões para os quais tem de ser imposta a condição de anti-simetria. A aproximação de nodos fixos [And75, And76] permite impôr a anti-simetria da função de onda fixando à partida os nodos da função de onda, normalmente tomados de uma função de onda de ensaio o erro da energia de correlação devido à escolha dos nodos fixos é tipicamente de cerca de 5%. Se não existisse o erro devido à incorrecta fixação dos nodos, este método de DMC seria exacto (existiria apenas o erro estatístico). As energias assim obtidas são sempre maiores do que a energia verdadeira do estado fundamental.

Para encontrar uma solução melhor no quadro do DMC pode utilizar-se um método de nodos livres [CA84]. É obviamente mais dispendioso computacionalmente, pelo que o seu uso não é comum. Mas um cálculo deste tipo já foi efectuado para o gás uniforme de electrões ou gás de electrões livres [CA80].

Embora tenham sido propostas versões do DMC para tratar sistemas de fermiões estas apenas têm sido bem sucedidas para sistemas relativamente pequenos [FMNR01].

A qualidade das funções de onda de ensaio condiciona em grande medida a precisão dos métodos de QMC. Geralmente as funções de onda de ensaio são o produto de um determinante de Slater e de um factor de correlação totalmente simétrico e não negativo

Tabela 2.1: Energias totais de átomos obtidas pelo Método de Hartree-Fock (HF), Monte-Carlo Variacional (VMC), Difusão de Monte-Carlo de nodos fixos (DMC) e valor exacto (estimado por CI). Os valores foram retirados de [HWALR94]. Todas as energias estão em hartrees.

Átomo	HF	VMC	DMC	Exacto
He	-2,8617	-2,9036		-2,9037
Li	-7,4327	-7,4768	-7,4784	-7,4781
Be	-14,5730	-14,6370	-14,6672	-14,6673
B	-24,5291	-24,6156	-24,6430	-24,6539
C	-37,6886	-37,9017	-37,8280	-37,8451
N	-54,4009	-54,5456	-54,5765	-54,5895
O	-74,8094	-75,0146	-75,0590	-75,0673
F	-99,4093	-99,6736	-99,7167	-99,7313
Ne	-128,5471	-128,8796	-128,9220	-128,9370

[Jas58]. As orbitais que formam o determinante de Slater podem ser obtidas, por exemplo, através de um cálculo de HF ou de Kohn-Sham. A função de onda de ensaio do tipo Slater-Jastrow pode ser escrita na forma

$$\Psi_T = e^{J(X)} D(X), \quad (2.20)$$

onde o operador  $J(X)$  é o chamado factor de Jastrow com  $X = (x_1, x_2, \dots)$ , em que  $x_i$  indica a coordenada de posição e de spin do electrão  $i$ , e  $D(X)$  é o determinante de Slater. Na maior parte das simulações apenas são considerados termos de um e dois corpos no factor de Jastrow:

$$J(X) = \sum_i \chi(x_i) - \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} u(x_i, x_j), \quad (2.21)$$

onde  $\chi$ , que depende das posições dos núcleos, descreve as correlações electrão-núcleo, ao passo que  $u$  descreve as correlações electrónicas. Normalmente, nos métodos de QMC aplicados a sistemas complexos, as funções  $\chi$  e  $u$  são objecto de optimização podendo, no entanto, também optimizar-se as orbitais do determinante de Slater. Pormenores sobre este assunto podem ser encontrados em [FMNR01, HWALR94].

Na tabela 2.1 comparam-se alguns resultados de HF e QMC para átomos leves no estado fundamental com valores que são, em princípio, muito próximos dos exactos (estimados por CI). Verifica-se que a precisão de DMC é maior do que a de VMC que, por sua vez, é maior do que a de HF.

## 2.4 Teoria dos Funcionais da Densidade

A utilização de funcionais da densidade remonta aos primórdios da teoria quântica quando Thomas [Tho27] e Fermi [Fer28] sugeriram um tratamento estatístico de átomos com um grande número de electrões. O sistema podia, segundo eles, ser descrito pela densidade electrónica  $n(\vec{r})$ . A energia de um gás de electrões sob a acção de um campo externo  $v^{ext}(\vec{r})$  (o campo eléctrico criado pelos núcleos) é um funcional dessa densidade. A energia aproximada é constituída por um termo de energia cinética, um termo de interacção electrostática entre os electrões e um outro que descreve a acção do potencial externo sobre os electrões. A energia do modelo de Thomas-Fermi é dada por

$$E_{TF} = C_F \int n^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r} + \int v^{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}', \quad (2.22)$$

com  $C_F$  uma constante escolhida de modo que a energia cinética por electrão seja

$$t = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} n^{2/3}, \quad (2.23)$$

um valor calculável analiticamente para um gás de electrões livres usando o princípio de exclusão de Pauli. Obtém-se o valor

$$C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3}. \quad (2.24)$$

A aproximação de Thomas-Fermi é bastante simples: a energia cinética em cada ponto é substituída pela energia cinética do gás uniforme de electrões à densidade desse ponto. Contudo, o modelo de Thomas-Fermi tal como foi escrito ignora os efeitos quânticos de troca e correlação. Consequentemente, os resultados são, em geral, pouco precisos. O modelo de Thomas-Fermi não prevê, por exemplo, qualquer tipo de ligação molecular [Tel62].

Várias modificações e melhorias à aproximação de Thomas-Fermi foram propostas ao longo dos anos. Descrições pormenorizadas de algumas delas podem ser encontradas em [PY89]. Destaque-se o modelo de Thomas-Fermi-Dirac-Gombás-Weizsäcker, que introduz correcções de gradiente à energia cinética [vW35], e aproximações à energia de troca [Dir30] e à energia de correlação [Gom49]. Este modelo produz resultados mais próximos dos que são obtidos pelo método de Kohn-Sham no quadro da DFT, que hoje é mais correntemente usado. No entanto, não descreve os efeitos quânticos de camadas, pelo que o modelo se diz semi-clássico.

### 2.4.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

O uso da densidade electrónica como variável fundamental só foi justificada muito depois dos trabalhos pioneiros de Thomas e Fermi: nos anos 60, Hohenberg e Kohn [HK64] foram os autores de dois teoremas fundamentais da DFT.

Num primeiro teorema, aqueles autores provaram que, a cada densidade  $n(\vec{r})$ , que descreve o estado fundamental de um sistema electrónico, não poderão corresponder dois potenciais externos diferentes aparte uma constante aditiva. Significa isto que a densidade define univocamente o hamiltoniano. A função de onda do estado fundamental fica igualmente um funcional unívoco da densidade. Assim, a partir da densidade electrónica, podemos em princípio conhecer qualquer propriedade do estado fundamental. Um observável qualquer cujo operador é  $X$  obter-se-á calculando

$$X[n(\vec{r})] = \langle \Psi[n(\vec{r})] | X | \Psi[n(\vec{r})] \rangle. \quad (2.25)$$

Para um determinado potencial externo a energia do sistema de muitos electrões é um funcional da densidade

$$\begin{aligned} E &= \langle \Psi[n(\vec{r})] | T + U + V | \Psi[n(\vec{r})] \rangle = \\ &= \langle \Psi[n(\vec{r})] | T + U | \Psi[n(\vec{r})] \rangle + \langle \Psi[n(\vec{r})] | V | \Psi[n(\vec{r})] \rangle, \end{aligned} \quad (2.26)$$

sendo  $T$ ,  $U$  e  $V$  os operadores de energia cinética, de interacção entre os electrões e da interacção dos electrões com o potencial externo, respectivamente. Isto é, a energia total é a soma dos valores esperados da energia cinética, da energia de interacção electrónica e da energia devida ao potencial externo, sendo cada um deles um funcional de densidade.

O valor expectável do potencial externo é simplesmente dado por

$$\langle \Psi[n(\vec{r})] | V | \Psi[n(\vec{r})] \rangle = \int v^{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.27)$$

O resto da Eq. (2.26) é

$$F[n(\vec{r})] = \langle \Psi[n(\vec{r})] | T + U | \Psi[n(\vec{r})] \rangle. \quad (2.28)$$

O segundo teorema de Hohenberg-Kohn mostra, através do princípio variacional, que, de entre todas as densidades admissíveis, a densidade do estado fundamental se distingue por produzir o valor mínimo da energia. Portanto, a energia do estado fundamental é:

$$E_0 = \min_n \left\{ F[n(\vec{r})] + \int v^{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} \right\}. \quad (2.29)$$

### 2.4.2 Equações de Kohn-Sham

Embora os teoremas de Hohenberg-Kohn mostrem não só a existência como a via para encontrar a densidade do estado fundamental eles não estabelecem a forma do funcional  $F$  da Eq. (2.29) nem propõem um método prático para calcular as propriedades do estado fundamental. Por isso, Kohn e Sham [KS65] propuseram um esquema para encontrar a densidade e a energia total do sistema no estado fundamental. No espírito do método de HF, consideraram um sistema fictício de partículas sem interacção e com a mesma densidade electrónica que o sistema real. Para garantir essa condição, impuseram que as partículas se moviam sob a acção de um certo potencial efectivo  $v^{eff}$ . O hamiltoniano deste sistema de  $N$  partículas livres é

$$H_{KS} = \sum_j^N \left[ -\frac{1}{2} \nabla_j^2 + v^{eff}(\vec{r}_j) \right]. \quad (2.30)$$

A solução do problema de valores próprios deste hamiltoniano obtém-se resolvendo, por um processo auto-consistente, as equações de partícula única

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v^{eff} \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i. \quad (2.31)$$

A função de onda do sistema fictício de partículas sem interacção é o determinante de Slater das  $N$  funções de onda individuais, tal como na expressão (2.7).

A densidade do sistema é

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2, \quad (2.32)$$

que, na hipótese de Kohn-Sham, é idêntica à densidade do estado fundamental do sistema real (electrões com interacção).

A energia do sistema é então o funcional da densidade

$$E_0 = T[n(\vec{r})] + \int v^{eff}(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.33)$$

em que  $T$  é o funcional de energia cinética.

O potencial efectivo de Kohn-Sham  $v^{eff}$  inclui o potencial externo que actua nos electrões e a interacção entre os electrões. Uma das contribuições para essa interacção é o termo de Hartree (ver Eq. (2.4)),

$$v^{Har}[n(\vec{r})] = \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'. \quad (2.34)$$

A parte restante do potencial efectivo é, por definição, o potencial de troca e correlação,  $v_{xc}$ . O potencial efectivo é, portanto,

$$v^{eff} = v^{Har} + v_{xc} + v^{ext} \quad (2.35)$$



Tem de se resolver o seguinte conjunto de equações, ditas de de Kohn-Sham:

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v^{Har}[n(\vec{r})] + v_{xc}[n(\vec{r})] + v^{ext}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}). \quad (2.36)$$

A resolução das equações de Kohn-Sham é efectuada por um processo iterativo. A energia total é dada por

$$\begin{aligned} E_0 = & -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) d\vec{r} + \\ & + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[n(\vec{r})] + \int v^{ext}(\vec{r})n(\vec{r}) d\vec{r}. \end{aligned} \quad (2.37)$$

O primeiro, segundo e último termo são respectivamente a energia cinética, a energia de interacção coulombiana entre os electrões (energia de Hartree) e a energia devida ao potencial externo, que já foi definida em (2.27). O terceiro termo,  $E_{xc}$ , é a energia restante, que se designa por energia de troca e correlação. A energia de troca e correlação pode ser separada nas suas duas componentes e escrita na forma

$$E_{xc}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \{ \epsilon_x[n(\vec{r})] + \epsilon_c[n(\vec{r})] \} d\vec{r}. \quad (2.38)$$

O potencial de troca e correlação,  $v_{xc}$  é calculado pela derivada funcional em ordem à densidade da energia de troca e correlação,

$$v_{xc}[n(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}(\vec{r})}{\delta n(\vec{r})}. \quad (2.39)$$

A dificuldade essencial do método de Kohn-Sham consiste em encontrar um funcional da energia de troca e correlação adequado. Como aproximação, foi proposto por Kohn e Sham o funcional de troca e correlação do gás uniforme de electrões, o que permitiu resolver numericamente as equações (2.36). Esta é chamada Aproximação de Densidade Local, que trataremos mais adiante.

A DFT e o método de Kohn-Sham foram propostos inicialmente para estados fundamentais não degenerados e densidades não polarizadas. Seguiram-se generalizações em várias direcções: estados fundamentais degenerados, funcionais de densidades para spins separadas, correcções relativistas, funcionais de densidade dependentes do tempo, entre outras. Estes desenvolvimentos da teoria são abordados, por exemplo, em [DG90] (na visão dos físicos) ou em [PY89] (na visão dos químicos).

### 2.4.3 Funcionais de troca e correlação

#### Aproximação da Densidade Local

O único parâmetro que caracteriza o gás uniforme de electrões é a densidade constante  $\bar{n}$ , que corresponde à densidade média de um cristal real. O seu valor relaciona-se com o raio da esfera ocupada por um electrão (esfera de Seitz),

$$r_s = \left( \frac{3}{4\pi\bar{n}} \right)^{1/3}. \quad (2.40)$$

É necessário um fundo contínuo de carga positiva com a mesma densidade para que o sistema seja electricamente neutro. Classicamente, as auto-interacções deste fundo de carga positiva e dos electrões cancelam exactamente as interacções entre os electrões e o fundo de carga positiva. É por isso conveniente incluir no hamiltoniano a auto-repulsão do fundo de carga positiva. No hamiltoniano de partícula única restam apenas o termo de energia cinética e o termo de troca e correlação

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{xc}([n(\vec{r})]) \right\} \psi_j(\vec{r}) = \epsilon_j \psi_j(\vec{r}). \quad (2.41)$$

As soluções são ondas planas

$$\psi_j(\vec{r}) = \frac{1}{V} e^{i\vec{k}_j \cdot \vec{r}}, \quad (2.42)$$

sendo  $V$  o volume de normalização,  $\vec{k}_j$  o vector de onda e  $i$  a unidade imaginária. Os valores próprios, por razões de simetria, não dependem da direcção de  $\vec{k}_i$ , pelo que se tem

$$\epsilon_j = \frac{1}{2}k_j^2 + \epsilon_{xc}(k_j), \quad (2.43)$$

onde o primeiro termo é a energia cinética do electrão no nível  $j$  e o segundo termo é a energia de troca e correlação desse mesmo electrão.

Se considerarmos um número suficientemente elevado de níveis ocupados podemos tratar  $k_j$  como uma variável contínua. A energia que é a soma das energias da Eq. (2.43) até ao nível de Fermi, pode ser calculada por um integral. Assim, o termo de energia cinética vem

$$t = \frac{3k_F}{10}, \quad (2.44)$$

onde

$$k_F = (3\pi^2\bar{n})^{1/3} \quad (2.45)$$

é o vector de onda de Fermi. A energia de Fermi é

$$\epsilon_F = \frac{k_F^2}{2} \quad (2.46)$$

É possível calcular analiticamente a energia de troca para o gás uniforme de electrões [PK03]. Assim, a energia de troca por electrão é para este sistema

$$\epsilon_x^{unif} = -\frac{3k_F}{4\pi} = -\frac{3}{4\pi}(3\pi^2\bar{n})^{1/3}, \quad (2.47)$$

resultando o seguinte funcional de densidade, dito de Dirac, para a energia de troca

$$E_x[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \epsilon_x^{unif}[n(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (2.48)$$

e, consequentemente,

$$E_x[n(\vec{r})] = -\frac{3^{4/3}}{4\pi^{1/3}} \int n(\vec{r})^{4/3} d^3\vec{r}. \quad (2.49)$$

Do mesmo modo tem-se para a energia de correlação

$$E_c[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \epsilon_c^{unif}[n(\vec{r})] d^3\vec{r}. \quad (2.50)$$

Porém, o cálculo da energia de correlação é um problema bastante mais complexo, uma vez que  $\epsilon_c^{unif}$  só é calculável em certos casos limite. Assim, no limite de altas densidades (fraca correlação), isto é,  $n \rightarrow \infty$  ou  $r_s \rightarrow 0$  (pela Eq. (2.40)), a energia de correlação por electrão é dada [PW92, VWN80, GMB57] por uma expansão em  $r_s$ :

$$\epsilon_c^{unif} = -c_0(\zeta) \ln r_s - c_1(\zeta) + c_2(\zeta) r_s \ln r_s - c_3(\zeta) r_s + \dots, \quad (2.51)$$

com  $c_0$ ,  $c_1$ ,  $c_2$  e  $c_3$  coeficientes dependentes da polarização relativa de spin

$$\zeta = \frac{n_\uparrow - n_\downarrow}{n_\uparrow + n_\downarrow}, \quad (2.52)$$

em que  $n_\uparrow$  e  $n_\downarrow$  são respectivamente as densidades de spin *up* e *down*, sendo a densidade total igual à soma das duas densidades de spin

$$n(\vec{r}) = n_\uparrow(\vec{r}) + n_\downarrow(\vec{r}). \quad (2.53)$$

No limite de baixas densidades (forte correlação), pode escrever-se uma expansão em  $1/r_s$  [PW92, VWN80, PZ81]

$$\epsilon_c^{unif} = -\frac{d_0(\zeta)}{r_s} + \frac{d_1(\zeta)}{r_s^{3/2}} + \dots, \quad (2.54)$$

em que  $d_0$  e  $d_1$  são coeficientes que dependem da polarização relativa. Na verdade, é suficiente encontrar os valores dos coeficientes  $c_0$ ,  $c_1$ ,  $c_2$ ,  $c_3$ ,  $d_0$  e  $d_1$  para  $\zeta = 0$ . Qualquer outro valor da energia de correlação pode ser calculado pela fórmula de interpolação

$$\epsilon_c^{unif}(r_s, \zeta) = \epsilon_c^{unif}(r_s, 0) + \alpha_c(r_s) \frac{f(\zeta)}{f''(0)} (1 - \zeta^4) + [\epsilon_c^{unif}(r_s, 1) - \epsilon_c^{unif}(r_s, 0) f(\zeta) \zeta^4], \quad (2.55)$$

onde

$$f(\zeta) = \frac{(1 + \zeta)^{4/3} + (1 - \zeta)^{4/3} - 2}{2^{4/3} - 2}. \quad (2.56)$$

Os valores de energia de correlação para densidades intermédias só podem ser conhecidos por simulações numéricas. Cálculos efectuados por Ceperley e Alder [CA80] usando método de DMC foram efectuados para várias densidades ( $r_s = 2, 5, 10, 20, 50$  e  $100$  bohr). Os resultados numéricos foram parametrizados por diversos autores, nomeadamente Vosko, Wilk e Nusair [VWN80] (VWN), Perdew e Zunger [PZ81] (PZ), e Perdew e Wang [PW92] (PW92). O funcional PW92 incorpora numa única expressão analítica tanto os resultados da simulação de Ceperley e Alder como os comportamentos limites apresentados nas Eqs. (2.51) e (2.54) (em hartrees):

$$\epsilon_c^{unif}(r_s) = -2A(1 + \alpha_1 r_s) \ln \left[ 1 + \frac{1}{2c_0(\beta_1 r_s^{1/2} + \beta_2 r_s + \beta_3 r_s^{3/2} + \beta_4 r_s^2)} \right], \quad (2.57)$$

em que

$$\begin{aligned} A &= c_0 = 0,031091, \\ \beta_1 &= \frac{1}{2c_0} e^{-c_1/2c_0} = 0,21370, \\ \beta_2 &= 2c_0\beta_1^2 = 7,5957. \end{aligned} \quad (2.58)$$

Tomaram-se os valores dos vários parâmetros para  $\zeta = 0$  ( $c_0 = c_0(0)$ ,  $c_1 = c_1(0)$ , etc.). Os restantes parâmetros foram então ajustados ao resultados do QMC:  $\alpha_1 = 0,21370$ ,  $\beta_3 = 1,6382$  e  $\beta_4 = 0,49294$ . A figura 2.1 mostra a grandeza das diversas contribuições para a energia total de um gás uniforme de electrões. As densidades médias dos electrões de valência em metais situam-se entre  $r_s = 1,5$  bohr e  $r_s = 6$  bohr. Estão representadas na figura as densidades médias dos electrões de valência de diversos metais simples. O mínimo da energia total do gás uniforme de electrões situa-se em  $r_s = 4,1$  bohr, um valor próximo do parâmetro da densidade dos electrões de valência do sódio.

O funcional para a energia de troca e correlação

$$E_{xc}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \left\{ \epsilon_x^{unif}[n(\vec{r})] + \epsilon_c^{unif}[n(\vec{r})] \right\} d\vec{r} \quad (2.59)$$

exprime a Aproximação de Densidade Local (*Local Density Approximation*, LDA), proposta por Kohn e Sham [KS65], que permite resolver numericamente as equações de Kohn-Sham para um sistema qualquer de electrões. Ainda que seja exacta apenas para o gás uniforme de electrões, a LDA tem sido utilizada até hoje, com assinalável sucesso, para resolver muitos problemas de física do estado sólido. O êxito desta aproximação

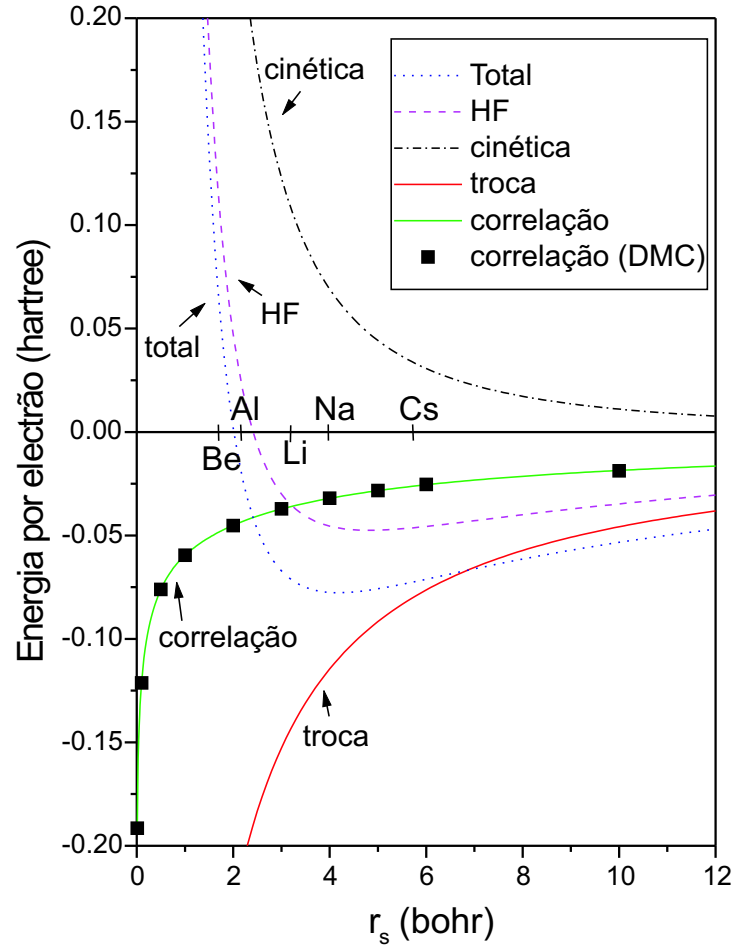


Figura 2.1: Energia total por electrão e respectivas parcelas para o gás uniforme de electrões em função do parâmetro de densidade  $r_s$ . No eixo horizontal estão marcadas as densidades de electrões de valência de diversos metais simples. Está também indicada a energia de HF e o resultado do método de difusão de Monte-Carlo (DMC) de nós livres [CA80] para a energia de correlação.

Tabela 2.2: Energias (em eV) de troca  $E_x$ , de correlação  $E_c$  e respectiva soma  $E_{xc}$  para o átomo de hélio. Comparação dos valores obtidos pelo método de Kohn-Sham na LDA com os valores exactos, obtidos por CI.

	Exacto	LDA	erro
$E_x$	-27,88	-23,449	-16%
$E_c$	-1,146	-3,023	164%
$E_{xc}$	-29,026	-26,472	-9%

deve-se a um fortuito cancelamento de erros, ainda que apenas parcial, das energias de troca e correlação. A energia de troca obtida na LDA é superior à exacta enquanto a obtida para a energia de correlação é inferior. Além disso, os desvios de cada uma destas componentes têm magnitude semelhante. Em consequência, a energia de troca e correlação obtida na LDA contém um erro bastante inferior ao erro de qualquer uma das suas componentes. Este fenómeno é ilustrado com o exemplo das energias do átomo de hélio na tabela 2.2. O resultado fornecido pelo método de CI (apresentado na secção 2.2) é tomado como referência. Os erros para a troca (-16%) e para a correlação (164%), apesar de elevados, têm sinais opostos, pelo que o erro da energia de troca e correlação,  $E_{xc} = E_x + E_c$ , é menor do que os erros de  $E_x$  ou de  $E_c$ .

Para sólidos metálicos os desvios podem ser menores uma vez que a densidade dos electrões de valência (que é a densidade relevante para a ligação metálica) varia pouco no espaço. Com efeito, de um modo geral, os metais têm densidades dos electrões de valência mais suaves do que as dos átomos ou moléculas isolados. A LDA produz para os metais resultados muito aceitáveis, que, nalguns casos, chegam mesmo a ser excelentes.

### Aproximação da Expansão de Gradiente

Os sistemas onde a LDA mais falha são naturalmente os que apresentam uma maior variação de densidade, como os sistemas atómicos e moleculares. Está bem testada a precisão da LDA em sistemas moleculares [JG89] obtendo-se erros na energia da ordem do electrão-volt quando a precisão requerida do ponto de vista químico é da ordem do milielectrão-volt.

No sentido de melhorar os resultados para a energia de troca e correlação têm sido propostos vários funcionais não-locais. A ideia de incluir o gradiente da densidade (um ingrediente semi-local) para descrever a variação da densidade surgiu cedo como um caminho óbvio para corrigir a LDA.

Uma medida da inomogeneidade é a razão entre o valor do gradiente da densidade  $|\nabla n|$  e o comprimento de onda de Fermi  $2\pi/k_F$ . Assim, pode definir-se um gradiente de densidade reduzido

$$s = \frac{|\nabla n|}{2k_F n} = \frac{|\nabla n|}{2(3\pi)^{1/3} n^{4/3}}. \quad (2.60)$$

À semelhança deste define-se um outro gradiente reduzido por comparação do gradiente da densidade com outro comprimento da mesma ordem de grandeza  $k_s = r_s^{-1/2}$ , que é importante para a correlação:

$$t = \frac{|\nabla n|}{2k_s n} = \left(\frac{\pi}{4}\right)^{1/2} \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/6} \frac{s}{r_s^{1/2}}. \quad (2.61)$$

Utilizando estas definições, as primeiras aproximações de expansão no gradiente (*Gradient Expansion Approximation*, GEA) para as energias de troca e correlação poderiam ser [PK03]

$$\begin{aligned} E_x[n] &= -\frac{3^{4/3}}{4\pi^{1/3}} \int n^{4/3} [1 + \mu s^2 + \dots O(s^4)] d\vec{r} = \\ &= E_x^{LDA} + \int n^{4/3} [\mu s^2 + \dots O(s^4)] d\vec{r}; \end{aligned} \quad (2.62)$$

$$\begin{aligned} E_c[n] &= \int n [\epsilon_c^{LDA} + \beta t^2 + \dots O(t^4)] d\vec{r} = \\ &= E_c^{LDA} + \int n [\beta t^2 + \dots O(t^4)] d\vec{r}. \end{aligned} \quad (2.63)$$

Nesta linha, Sham [Sha71] calculou o coeficiente  $\mu = 7/81$ , ao passo que Ma e Brueckner [MB68] propuseram uma expressão funcional para o coeficiente  $\beta(n)$  sendo o seu limite de alta densidade  $\beta_{MB} = 0,066725$ . Mais tarde, Rasolt e Geldart [RG75, RG76], entre outros, propuseram novos funcionais para a GEA.

Todavia vários testes da GEA mostraram que os seus resultados não eram satisfatórios, sendo até piores do que a LDA que pretendiam melhorar. Podemos apontar duas razões para a falha da segunda ordem na aproximação de expansão no gradiente. A primeira é que a suposição de que as densidades reais dos átomos ou moléculas têm uma variação suave ( $s \ll 1$ ,  $t \ll 1$ ) não é de modo nenhum verdadeira. A segunda é que a LDA satisfaz diversos limites físicos, em contraste com a GEA.

### Condições limite para funcionais de troca e correlação

Para construir funcionais de troca e correlação mais correctos que o da LDA podemos ajustar parâmetros a propriedades de sistemas reais ou impor restrições de modo a satisfazer certos limites de natureza física ou ainda conjugar as duas possibilidades. Enunciam-se de seguida algumas condições às quais um funcional preciso deve obedecer:

- Cada um dos termos da energia de troca e correlação não pode ser positivo. Assim

$$E_x[n(\vec{r})] < 0, \quad (2.64)$$

$$E_c[n(\vec{r})] \leq 0. \quad (2.65)$$

Note-se que, para o caso de um único electrão ( $N=1$ ), podemos escrever

$$E_x[n(\vec{r})] = -E^{Har}[n(\vec{r})] \quad (2.66)$$

e

$$E_c[n(\vec{r})] = 0. \quad (2.67)$$

- A relação de escalamento (*scaling*) nas coordenadas diz-nos que, dada uma constante real  $\lambda$ , a energia de troca [LP77] se pode escrever

$$E_x[\lambda^3 n(\lambda \vec{r})] = \lambda E_x[n(\vec{r})], \quad (2.68)$$

ao passo que para o funcional de energia de correlação se tem [LP77]

$$E_c[\lambda^3 n(\lambda \vec{r})] > \lambda E_c[n(\vec{r})] \quad (\lambda > 1), \quad (2.69)$$

$$E_c[\lambda^3 n(\lambda \vec{r})] < \lambda E_c[n(\vec{r})] \quad (\lambda < 1). \quad (2.70)$$

- Lieb e Oxford [LO81] estabeleceram um limite inferior para a energia de troca e correlação:

$$E_{xc}[n(\vec{r})] \geq 1,679 \int n^{4/3} d\vec{r} = 2,273 E_x^{LDA}[n(\vec{r})]. \quad (2.71)$$

Uma lista mais completa de limites para funcionais de troca e correlação e pormenores adicionais encontram-se em [PK03, SSTP04, PRT<sup>+</sup>ar].

Uma generalização da DFT usando o método de Kohn-Sham serve, por exemplo, para o cálculo de estados polarizados. Neste caso, as equações de Kohn-Sham devem ser resolvidas em separado para cada densidade de spin.

Então, uma outra condição a que um funcional deve obedecer diz respeito a relações de escalamento de spin para a energia de troca [OP79]

$$E_x[n_\uparrow(\vec{r}), n_\downarrow(\vec{r})] = \frac{1}{2} \{E_x[2n_\uparrow(\vec{r}), 0] + E_x[0, 2n_\downarrow(\vec{r})]\}. \quad (2.72)$$

A LDA, quando utiliza as densidades de spin diferentes, também se designa por aproximação de densidade de spin local (LSDA ou simplesmente LSD). Outros funcionais que envolvem graus de teoria superior (GGA, Meta-GGA, etc.) já prevêem nas suas fórmulas a possibilidade de densidades de spin diferentes sendo as suas siglas as mesmas quer se trate de sistemas polarizados ou não.



### Correcção de auto-interacção

A LDA (ou LSD, na versão em que se consideram densidades de spin) obedece às condições descritas acima excepto as condições de inexistência de auto-interacção (Eqs. (2.66) e (2.67)). Quer isto dizer que, por exemplo, para um sistema monoelectrónico, a LDA contabiliza erradamente a interacção do electrão consigo próprio. Este efeito é tanto maior quanto mais localizadas forem as densidades electrónicas. A auto-interacção espúria não existe no caso dos electrões completamente deslocalizados, como o gás uniforme de electrões. Refira-se que, na teoria de Hartree-Fock, a auto-interacção no termo de Hartree cancela exactamente a auto-interacção no termo de troca. Mas, ao utilizarmos funcionais aproximados, estes termos podem não se cancelar, como acontece na LDA. Foram assim propostas correcções de auto-interacção (*Self-Interaction Correction*, SIC) [Cow67, PZ81]. A correcção à energia total na LDA é

$$E_{SIC} = \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{1}{2} \int \int \frac{|\psi_i(\vec{r})|^2 |\psi_i(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + \frac{3}{4} \left( \frac{6}{\pi} \right)^{1/3} \int |\psi_i(\vec{r})|^{8/3} d\vec{r} \right], \quad (2.73)$$

em que o primeiro termo é o valor correcto da interacção da orbital consigo própria e o último é a aproximação da densidade local a esse termo.

Exemplos de sistemas fortemente correlacionados em que a SIC se torna particularmente útil são os óxidos de metais de transição 3d (por exemplo, MnO, FeO, CoO, NiO) e os sistemas contendo electrões f [TSSW98, TSS<sup>+</sup>00].

### Aproximação do Gradiente Generalizado

A aproximação do gradiente generalizado (GGA) para a troca foi introduzida por Perdew e Wang [PY86], que propuseram um funcional de troca do tipo

$$E_x^{GGA}[n] = -\frac{3^{4/3}}{4\pi^{1/3}} \int n^{4/3} F_x(s) d\vec{r}, \quad (2.74)$$

sendo a função  $F_x(s)$  uma forma analítica ajustada a valores numéricos da energia de troca exacta.

Mais tarde, tendo por base a satisfação de certas condições limite, Perdew [Per91] propôs uma forma para o funcional de correlação, que deu origem à GGA para a energia de troca e correlação designada por PW91 (não confundir a PW91 com a parametrização PW92 para a LDA!).

No seguimento do funcional PW91 de base numérica, Perdew, Burke e Ernzerhof [PBE96] apresentaram uma fórmula mais simples do mesmo funcional. O funcional,

designado por PBE (iniciais dos nomes dos autores), é, do ponto de vista dos resultados práticos, semelhante ao PW91.

A expressão do funcional de correlação do PBE obedece à condição de limite de baixa variação de densidade ( $t \rightarrow 0$ ), no qual é válida a expansão do gradiente, de limite de rápida variação de densidade ( $t \rightarrow \infty$ ), no qual se anula a energia de correlação, e das relações de escalamento (2.69) e (2.69). A expressão resultante é

$$E_c^{PBE}[n_\uparrow(\vec{r}), n_\downarrow(\vec{r})] = \int n [\epsilon_c^{unif}(r_s, \zeta) + H(r_s, \zeta)] d\vec{r}, \quad (2.75)$$

em que  $\zeta$  é a função de polarização relativa  $E_c^{PBE}$  no limite de pequena variação de densidade ( $t \rightarrow 0$ ), deve ser semelhante à GEA. Para o limite de grande variação de densidade ( $t \rightarrow \infty$ ),  $H \rightarrow -\epsilon_c^{unif}$ . Finalmente a fim de satisfazer também a relação de escalamento resulta

$$H = c_0 \phi^3 \ln \left( 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \frac{1 + A t^2}{1 + A t^2 + A^2 t^4} \right), \quad (2.76)$$

onde

$$\phi = \frac{1}{2} \left[ (1 + \zeta)^{2/3} + (1 - \zeta)^{2/3} \right], \quad (2.77)$$

e

$$A = \frac{\beta_{MB}}{c_0} \frac{1}{\exp \left[ -\epsilon_c^{unif}(r_s, \zeta) / c_0 \phi^3 \right] - 1} \quad (2.78)$$

Quanto à energia de troca, a fim de satisfazer as condições de escalamento (2.68) e ao limite de Lieb-Oxford (2.71), resulta da Eq. (2.74) a seguinte expressão:

$$F_x^{PBE}(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \mu s^2 / \kappa}, \quad (2.79)$$

sendo  $\kappa = 0,804$  e  $\mu = \beta_{MB}(\pi^2/3)$  (o coeficiente de alta densidade na GEA). O funcional da energia de troca  $E_x[n_\uparrow, n_\downarrow]$  é escrita na forma da Eq. (2.72) para satisfazer a relação de escalamento de spin.

Paralelamente, Becke [Bec88] propôs um funcional de GGA para a energia de troca ajustado por um único parâmetro à energia de troca de um conjunto de seis átomos de gases raros (do hélio ao radão). De forma independente, Lee, Yang e Parr [LYP88] transformaram a aproximação de Colle-Salvetti [CS75] para a energia de correlação num funcional de densidade. Estes dois funcionais, em conjunto, formam um funcional de troca e correlação denominado BLYP, que fornece, em geral, bons resultados para a energia de átomos e moléculas mas não para sólidos. O funcional BLYP, que é ajustado empiricamente a resultados experimentais de átomos não satisfaz algumas das condições físicas enunciadas bem como o limite do gás uniforme de electrões.

Tabela 2.3: Energias de troca e correlação (em hartrees) na LDA e GGA (PBE e BLYP) de alguns átomos em comparação com valores exactos. A tabela foi retirada de [KPB99].

Átomo	Exacto	LDA	PBE	BLYP
H	0,313	0,290	0,312	0,310
He	1,068	0,997	1,056	1,069
Li	1,826	1,689	1,809	1,829
Be	2,761	2,536	2,721	2,752
N	6,790	6,328	6,732	6,788
Ne	12,498	11,776	12,418	12,521
Na	14,412	13,587	14,322	14,439
Mg	16,431	15,499	16,326	16,460
P	23,179	21,906	23,029	23,189
Ar	30,906	29,287	30,703	30,904
Desvio médio		-6,42%	-0,78%	-0,03%

Tabela 2.4: Erros típicos encontrados em cálculos de DFT com as aproximações de energia de troca e correlação mais comuns.

Propriedade	LDA	GGA
Energia de troca	5%	0,5%
Energia de correlação	100%	5%
Comprimento de ligação	1% (curto)	1% (longo)
Estrutura cristalina	favorece as mais compactas	mais correcta
Barreira de energia	100% (baixa)	30% (baixa)

Outros funcionais de correlação têm sido sugeridos para acompanhar o funcional de troca de Becke, originando vários funcionais de troca e correlação. São exemplos o BPW91 [Per91] e o BP86 [Per86].

É significativa a melhoria dos resultados para átomos e moléculas proporcionada pela GGA relativamente à LDA. Por exemplo, a tabela 2.3 mostra a energia de troca e correlação de alguns átomos. Outras propriedades importantes podem ser extraídas da energia do estado fundamental de átomos, moléculas e cristais. A energia de atomização, os comprimentos de ligação (parâmetros de rede no caso de cristais), a estabilidade da estrutura cristalina e outras propriedades têm sido calculadas em numerosos trabalhos [KPB99, SSTP03, SSTP04]. Uma estimativa dos erros típicos apresentados por aquelas duas aproximações está indicada na tabela 2.4 [PK03].

A necessidade de precisão do ponto de vista químico é da ordem de 1 kcal/mol ( $\simeq 0,043$  eV) para a energia de atomização molecular. A construção de um funcional de carácter

universal que cumpra esta exigência e que satisfaça também as exigências da física dos sólidos afigura-se ainda distante.

Têm sido propostos outros funcionais no quadro da GGA, uns na linha de Becke, mais ou menos parametrizados empiricamente, como os de Handy, HCTH (Hamprecht, Cohen, Tozer e Handy) [HCTH98] (com 18 parâmetros), BH (Boese e Handy) [BH01] e HT (Handy e Tozer) [HT98] (de 15 parâmetros), que foram ajustados a conjuntos de dados moleculares, e outros seguindo a ideia de Perdew, que impõe certos limites físicos reduzindo a parametrização empírica, como o PBE revisto (RPBE) [HHN99].

### Funcionais híbridos

Tendo em vista uma maior precisão química, Becke [Bec92, Bec93, Bec97] sugeriu a inclusão da energia de troca exacta no funcional de troca e correlação. Para isso combinou a energia de troca, calculada a partir das orbitais de Kohn-Sham, com a energia de troca e correlação da GGA, que é mais simples. A forma deste funcional híbrido é

$$E_{xc}^{hibrido} = a(E_x - E_x^{GGA}) + E_{xc}^{GGA}, \quad (2.80)$$

com  $a$  um parâmetro empírico. Para  $a = 0,25$  os resultados melhoram significativamente relativamente aos da GGA aproximando-se da precisão química.

A última versão de Becke [Bec97] deste tipo de funcional híbrido é um funcional de troca e correlação com 10 parâmetros ajustados a um conjunto de dados moleculares, designado por G2 e proposto por Pople *et al.* [CRTP97, CRRP97] como base de referência em cálculos de química computacional. Esta GGA híbrida apresenta, ainda assim, um erro médio de 1,8 kcal/mol (0,078 eV) para as energias de atomização, 0,11 eV para os potenciais de ionização, 0,096 eV para as afinidades electrónicas e 3 mhartree (0,082 eV) para a energia total, atingindo, na opinião de Becke [Bec97], o limite que se pode esperar para este tipo de funcionais.

De entre todos os funcionais híbridos são mais vulgarmente usadas as versões B3LYP na qual o funcional de troca com três parâmetros, de Becke ([Bec93], é combinado com o funcional para a energia de correlação de Lee, Yang e Parr [LYP88]), B3PW91 (Becke [Bec93] e Perdew [Per91]) e ainda a PBE0 [ES99, AB99].

### Meta Aproximação do Gradiente Generalizado

Apesar da melhoria das energias de atomização, a GGA apresenta alguns resultados menos satisfatórios. Em física do estado sólido a melhoria relativamente à LDA nem

sempre é atingida. É, por exemplo, o que acontece com as constantes de rede. A GGA fornece valores de energia de superfície inferiores aos da LDA, que são já próximos dos valores correctos.

A convicção de que são necessários mais ingredientes na construção de funcionais não-locais tornou-se por isso clara. A inclusão do laplaciano da densidade já tinha sido sugerida no desenvolvimento em série de Taylor como o passo seguinte na GEA. A classe de funcionais que inclui não só explicitamente a densidade e o seu gradiente mas também o laplaciano ou a densidade de energia cinética são designadas por funcionais de Meta-GGA (MGGA). Na verdade, a construção de funcionais de Meta-GGA precedeu o aparecimento de muitos funcionais de GGA. Becke [Bec83] e Becke e Roussel [BR89] e também Perdew [Per85] e Ghosh e Parr [GP86] tinham proposto funcionais que incluíam, para além da densidade e do seu gradiente, o laplaciano da densidade. Porém, o insucesso destes funcionais deveu-se à insuficiente precisão dos seus resultados. Filatov e Thiel (FT) [FT98] propuseram também um funcional do tipo Meta-GGA, incluindo o laplaciano da densidade, que, de facto, melhora muitos resultados da GGA para átomos. Outros autores, como Proynov *et al.* [PCS00, PVS94], apresentaram esquemas envolvendo o laplaciano da densidade.

A densidade de energia cinética para uma densidade de spin ( $\sigma = \uparrow, \downarrow$ )

$$\tau_{\sigma} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \text{ ocupadas}} |\nabla \psi_{\alpha\sigma}(r)|^2 \quad (2.81)$$

foi também escolhida por Becke [Bec98] como ingrediente na construção de um novo funcional híbrido. O funcional Meta-GGA híbrido de Becke segue a ideia da GGA anterior: inclui uma combinação da energia de troca exacta e é ajustado ao conjunto de teste G2. Verifica-se alguma melhoria dos resultados: diminuem ligeiramente os erros na energia de atomização (1,54 kcal/mol), na energia de ionização (0,104 eV) e na afinidade electrónica [Bec98].

Voorhis e Scuseria (VS) [VVS98] sugeriram um funcional de Meta-GGA incluindo numerosos parâmetros ajustados (21) a alguns resultados experimentais de interesse químico. Foi usada como ingrediente, para além da densidade e respectivo gradiente, a densidade de energia cinética. Também Krieger, Chen, Iafrate e Savin [KCIS99] construíram um funcional de Meta-GGA apenas para a correlação servindo-se dos mesmos ingredientes.

Por sua vez Perdew *et al.* [PKZB99] apresentaram um funcional de Meta-GGA seguindo a mesma filosofia que conduziu à GGA-PBE, mas impondo alguns limites físicos adi-

cionais. Deste modo, esta Meta-GGA mantém as propriedades dos funcionais das classes anteriores propostas por Perdew (LDA e GGA).

O funcional PKZB inclui como ingrediente a densidade de energia cinética. Este ingrediente não-local, apesar de não ser um funcional analítico da densidade, é facilmente acessível no cálculo auto-consistente das equações de Kohn-Sham, revelando-se mais conveniente do que o laplaciano. A existência de termos de segunda ordem do gradiente da densidade fica clara quando se observa a expansão de  $\tau$  [BJC76]

$$\tau = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3}n^{5/3} + \frac{1}{72}\frac{|\nabla n|^2}{n} + \frac{1}{6}\nabla^2 n + \dots \quad (2.82)$$

A energia de troca do PKZB tem uma forma semelhante à da série anterior de funcionais

$$E_x^{PKZB} = \int n \epsilon_x^{unif} F_x(n, \nabla n, \tau) d\vec{r}, \quad (2.83)$$

com

$$F_x = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \chi/\kappa}, \quad (2.84)$$

onde

$$\chi = \frac{10}{81}p + \frac{146}{2025}\tilde{q}^2 + \frac{73}{405}\tilde{q}^2 p + \left[ D + \frac{1}{\kappa} \left( \frac{10}{81} \right)^2 \right] p^2, \quad (2.85)$$

sendo  $p$  o quadrado do gradiente de densidade reduzido (Eq. 2.60) e

$$\tilde{q} = \frac{3\tau}{2(3\pi)^{2/3}n^{5/3}} - \frac{9}{20} - \frac{p}{12}. \quad (2.86)$$

O único parâmetro ajustado a dados experimentais é  $D = 0,113$ , um valor obtido a partir das energias de atomização de um pequeno conjunto de moléculas.

Relativamente à energia de correlação, Perdew *et al.* [PKZB99] impuseram uma correcção de auto-interacção para a densidade mono-electrónica (isto é,  $E_c \rightarrow 0$ ). A energia de correlação é então

$$E_c^{PKZB} = \int \left\{ n \epsilon_c^{GGA}(n_\uparrow, n_\downarrow) \left[ 1 + C \left( \frac{\sum_\sigma \tau_\sigma^W}{\sum_\sigma \tau_\sigma} \right)^2 \right] - (1 + C) \sum_\sigma \left( \frac{\tau_\sigma^W}{\tau_\sigma} \right)^2 n_\sigma \epsilon_c^{GGA}(n_\sigma, 0) \right\} d\vec{r}, \quad (2.87)$$

em que  $\tau_\sigma^W$  é a densidade de energia cinética de Weizsäcker

$$\tau_\sigma^W = \frac{1}{8} \frac{|\nabla n_\sigma|^2}{n_\sigma}, \quad (2.88)$$

que é exacta para um sistema monoelectrónico (note-se que, para este caso, a energia de correlação se anula). O parâmetro  $C = 0,53$  foi escolhido de modo a que as energias de correlação de superfície de geleia fossem semelhantes aos valores do PBE na gama de densidades de interesse.

A energia de atomização (para um conjunto de 20 pequenas moléculas) é bastante melhor do que na GGA-PBE e na LDA [PKZB99]. Para a LDA e a GGA os desvios médios relativamente aos valores experimentais são de 31,69 e 7,86 kcal/mol, respectivamente, mas esse desvio baixa para 3,06 kcal/mol na Meta-GGA-PKZB.

Mais recentemente, Tao *et al.* (TPSS) [TPSS03] propuseram uma melhoria do funcional PKZB, a qual, com base em mais algumas restrições de natureza física, permite eliminar o parâmetro empírico.

### Aproximação das Fases Aleatórias

A aproximação das fases aleatórias (*Random Phase Approximation*, RPA) foi introduzida por Bohm e Pines [BP53]. É possível calcular a energia de troca e correlação no quadro da RPA.

Assim, uma expressão exacta da energia de troca e correlação de um sistema de electrões interactuantes pode ser obtida a partir da ligação adiabática da interacção electrão-electrão por meio de uma constante de acoplamento  $\lambda$  [LP80]:  $v^\lambda(\vec{r} - \vec{r}') = \lambda/|\vec{r} - \vec{r}'|$ . Tomando a densidade do estado fundamental fixa para todos valores de  $\lambda$

$$E_{xc} = \frac{1}{2} \int \int \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \int_0^1 d\lambda \left[ -\frac{1}{\pi} \int_0^\infty d\omega \operatorname{Im} \chi^\lambda(\vec{r}, \vec{r}', \omega) - n(\vec{r}) \delta(\vec{r} - \vec{r}') \right] d\vec{r} d\vec{r}', \quad (2.89)$$

em que  $\chi^\lambda$  é a susceptibilidade dinâmica ou função de densidade de resposta linear com a constante de acoplamento  $\lambda$ . Em particular, para  $\lambda = 0$ ,  $\chi^\lambda$  reduz-se à função de resposta não interactuante (ou de Kohn-Sham)

$$\chi^0(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0} \sum_{\sigma} \sum_{j,k} (f_{k\sigma} - f_{j\sigma}) \frac{\psi_{j\sigma}(\vec{r}) \psi_{k\sigma}^*(\vec{r}) \psi_{j\sigma}^*(\vec{r}') \psi_{k\sigma}(\vec{r}')}{\omega - (\epsilon_{j\sigma} - \epsilon_{k\sigma}) + i\eta}, \quad (2.90)$$

em que  $f_{j\sigma}$  e  $\epsilon_{j\sigma}$  são o número de ocupação e o valor próprio correspondentes à orbital de Kohn-Sham  $\psi_{j\sigma}$ . O parâmetro  $\eta \rightarrow 0$  é introduzido para que não se anule o denominador.

A RPA faz a seguinte aproximação:

$$\chi_{RPA}^\lambda = \frac{\chi^0}{1 - \chi^0 v^\lambda}. \quad (2.91)$$

Por outro lado, a energia de troca e correlação também pode ser representada [LP77, LP80] como uma integração sobre as separações inter-electrónicas  $\vec{u}$ :

$$E_{xc} = \frac{1}{2} \int n(\vec{r}) \int \frac{n_{xc}(\vec{r}, \vec{r} + \vec{u})}{u} d\vec{u} d\vec{r}, \quad (2.92)$$

em que  $n_{xc}$  é a chamada lacuna electrónica de troca e correlação (zona de exclusão electrónica que acompanha o electrão) que pode ser escrita na forma

$$n_{xc}(\vec{r}, \vec{r}') = n(\vec{r})[g(\vec{r}, \vec{r}') - 1], \quad (2.93)$$

em que  $g(\vec{r}, \vec{r}')$  é a função de distribuição de pares. A lacuna electrónica de troca e correlação, vista como principal ingrediente da energia de troca e correlação, pode ser expandido nas derivadas da densidade [KP99]. A análise desta expansão no gradiente mostra o efeito das componentes de longo e curto alcance na energia de troca e correlação [LP77, LP80]. Assim, por um lado a RPA é exacta para a troca e a correlação de longo alcance [LP77], mas por outro é pobre para a correlação de curto alcance. Em contraste, a LDA e a GGA são mais precisas para o curto alcance. Foi desta forma que surgiu a ideia de corrigir a energia de correlação de curto alcance na RPA com a LDA ou a GGA [YPK00a, KP99, Fur01], método que se designa por RPA+.

### A classificação dos funcionais (“escada de Jacob”)

Segundo Perdew [PS01], pode estabelecer-se um paralelo entre a história dos funcionais de densidade, cujo objectivo tem sido atingir a precisão requerida pelos químicos, e o sonho bíblico de Jacob de uma escada que ligava a terra ao céu. Nesta metáfora a terra seria um cálculo auto-consistente sem funcionais de troca e correlação, isto é, a aproximação de Hartree, e o céu a desejada precisão química. A figura 2.2 esquematiza essa escada. Os vários funcionais conforme o número e o tipo de ingredientes usados, correspondem a degraus na escada de Jacob. O primeiro degrau é atribuído evidentemente à LDA, que utiliza apenas a densidade para calcular a energia de troca e correlação. O segundo degrau é ocupado pelas GGAs que, como vimos, utilizam não só a densidade mas também o seu gradiente. Foram propostos vários destes funcionais: BLYP, BP86, BPW91, HCTH, BH, HT, PBE, RPBE, etc. Mais acima estão as Meta-GGAs, como o B83, FT, VS, PKZB ou, mais recentemente, o TPSS, que também utilizam a densidade de energia cinética ou o laplaciano da densidade. O quarto degrau corresponderá a funcionais denominados Hiper-GGAs que incluem a energia de troca exacta. São exemplos os funcionais híbridos semi-empíricos, como o B3LYP, B3PW91 ou o PBE0. Obedecendo a primeiros princípios



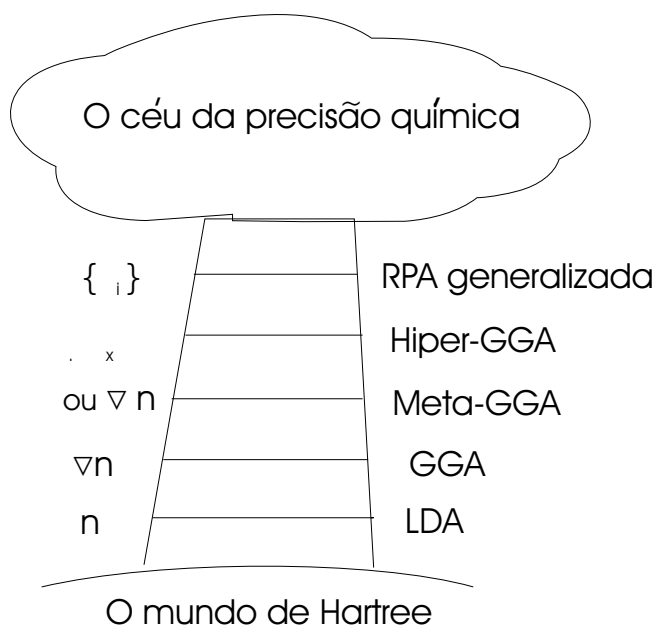


Figura 2.2: A escada de Jacob formada pelas várias aproximações à energia de troca e correlação usando funcionais de densidade.

e a constrangimentos físicos, Perdew e os seus colaboradores estão a construir um novo funcional desta classe. Em degraus mais altos, mais perto da desejada precisão química, os funcionais necessitarão de ingredientes não locais que entram em esquemas computacionalmente mais exigentes, como, por exemplo, orbitais de Kohn-Sham. Estes esquemas deverão utilizar tanto as orbitais ocupadas como as não ocupadas.

Finalmente, note-se que nesta escada de funcionais não são apenas os últimos degraus que têm importância: em todos há um compromisso de simplicidade relativamente à precisão necessária. Quer isto dizer que os primeiros degraus podem conduzir a resultados menos precisos mas certamente mais simples de entender e menos exigentes em esforço de programação e tempo de computação.



## Capítulo 3

# O modelo de geleia

Para avaliar o desempenho dos diversos funcionais de densidade é natural que se comece por sistemas de muitos electrões cujo tratamento não ofereça dúvidas nem dificuldades. Ou seja, a técnica para resolver a equação de Schrödinger não deve, por si mesma, introduzir erros da mesma ordem de grandeza que as diferenças entre os resultados dos vários funcionais. O modelo de geleia é um bom exemplo desse tipo de sistemas.

No modelo de geleia, que foi introduzido por E. P. Wigner [Wig38], os electrões estão sujeitos a um potencial criado por um fundo uniforme de carga positiva (que neutraliza a carga negativa total). Este modelo é útil para descrever os metais simples, no qual apenas entra o parâmetro  $r_s$ , directamente relacionado com a densidade dos electrões de valência (Eq. (2.40)). Tanto uma rede iónica de um sólido extenso como as redes iónicas de um agregado ou de uma fatia (*slab*) de metais simples podem, em princípio, ser substituídas por um fundo de carga positiva.

A aplicação mais simples do modelo de geleia é o gás uniforme de electrões. Neste caso, o termo de Hartree do gás de electrões e o termo de auto-repulsão da carga uniforme positiva cancelam exactamente os termos de interacção entre os electrões e o fundo de carga positiva. Assim, a energia total por electrão é

$$\epsilon^{unif}(r_s) = t(r_s) + \epsilon_x^{unif}(r_s) + \epsilon_c^{unif}(r_s), \quad (3.1)$$

onde  $t$  é a energia cinética,  $\epsilon_x^{unif}$  a energia de troca e  $\epsilon_c^{unif}$  a energia de correlação, todas elas por electrão. A energia total no modelo de geleia e as suas diversas componentes estão representadas na figura 2.1 (no capítulo anterior) em função do parâmetro de densidade.

Um problema maior do modelo de geleia é a instabilidade da energia em relação à variação de densidade. A energia por electrão apresenta um valor mínimo para  $r_s \simeq 4,1$  bohr, uma densidade próxima da do sódio. Assim, este modelo simples não explica a

estabilidade de metais com densidades diferentes. O modelo falha também na previsão das energias de superfície de vários metais, surgindo mesmo valores negativos para metais com densidades de electrões de valência mais elevadas ( $r_s < 2$ ).

### 3.0.4 O modelo de geleia estabilizada

Para corrigir o problema da instabilidade relativamente à densidade, Perdew *et al.* [PTS90] propuseram um modelo que, embora baseado no modelo de geleia, lhe é claramente superior: o modelo de geleia estabilizada. Neste modelo é imposta a estabilidade da energia relativamente ao parâmetro de densidade  $r_s$ :

$$\left. \frac{\partial E_{SJ}}{\partial r_s} \right|_{r_s=r_s^{eq}} = 0, \quad (3.2)$$

onde  $r_s^{eq}$  é a densidade observada de equilíbrio. Para tal é introduzido um pseudopotential não estruturado, isto é, um potencial uniforme dentro da geleia.

São necessárias duas correcções ao funcional de energia no modelo de geleia para o transformar no modelo de geleia estabilizada:

A primeira consiste em subtrair a auto-repulsão do fundo de carga positiva

$$\tilde{\epsilon} \int n_+(r) d\vec{r}, \quad (3.3)$$

sendo  $\tilde{\epsilon}$  a energia de auto-repulsão do fundo de carga positiva por electrão e  $n_+(\vec{r})$  a densidade da carga positiva. A energia  $\tilde{\epsilon}$  pode ser calculada tomando a média do potencial devido à distribuição de carga positiva no interior da esfera de Wigner-Seitz, cujo raio é  $r_{WS} = Z^{1/3}r_s$  (esfera com o mesmo volume da célula de Wigner-Seitz):

$$\tilde{\epsilon} = \frac{1}{\frac{4}{3}\pi r_{WS}^3} \frac{1}{2} \int_0^{Z^{1/3}r_s} v_+(r) 4\pi r^2 dr = \frac{3}{5} \frac{Z}{r_{WS}}, \quad (3.4)$$

em que  $v_+(r)$  é o potencial electrostático do fundo de carga positiva.

$$v_+(r) = \begin{cases} -\frac{Z}{2r_{WS}} \left[ 3 - \left( \frac{r}{r_{WS}} \right)^2 \right] & (r \leq r_{WS}) \\ -\frac{Z}{r} & (r > r_{WS}). \end{cases} \quad (3.5)$$

A segunda correcção consiste em juntar a interacção dos electrões com a diferença de potencial  $\delta v$  entre um pseudopotential (potencial efectivo entre os electrões de valência e os iões da rede) devido à rede de iões e o potencial do fundo de carga positiva de geleia:

$$\int \delta v(r) n(r) d\vec{r}. \quad (3.6)$$

A diferença de potencial  $\delta v$  é aproximada por um valor constante no interior do metal e nulo no exterior. Toma-se para esse valor a média da diferença de potencial  $\delta v(r)$  numa esfera de Wigner-Seitz,  $\langle \delta v \rangle_{WS}$ :

$$\delta v(r) \simeq \langle \delta v \rangle_{WS} \Theta_{WS}(r), \quad (3.7)$$

onde  $\Theta(r)$  é a função de Heaviside

$$\Theta_{WS}(r) = \begin{cases} 1 & (r \leq r_{WS}) \\ 0 & (r > r_{WS}). \end{cases} \quad (3.8)$$

A média é então

$$\langle \delta v \rangle_{WS} = \frac{1}{4/3\pi Z^{1/3} r_s} \int_0^{Z^{1/3} r_s} [v_+(r) + \omega(r)] 4\pi r_s dr = \tilde{\epsilon} + \epsilon_M + \bar{\omega}_R, \quad (3.9)$$

onde  $\epsilon_M$  é a energia de Madelung

$$\epsilon_M = -\frac{9}{10} \frac{Z^{2/3}}{r_s} \quad (3.10)$$

e  $\omega$  é um pseudopotencial local, com  $\bar{\omega}_R$  o valor médio da sua parte repulsiva:

$$\bar{\omega}_R = \frac{1}{4/3\pi r_{WS}^3} \int_0^{r_{WS}} \omega_R(r) 4\pi r^2 dr. \quad (3.11)$$

O funcional da energia da geleia estabilizada pode escrever-se

$$E_{SJ}[n] = E_J + (\epsilon_M + \bar{\omega}_R) \int n_+(r) d\vec{r} + \langle \delta v \rangle_{WS} \int \Theta_{r_{WS}}(r) [n(r) - n_+(r)] d\vec{r}. \quad (3.12)$$

O pseudopotencial geralmente utilizado (o mesmo que na proposta original [PTS90]) é o pseudopotencial de caroço vazio ou de Ashcroft [Ash66],

$$\omega^{Ash}(r) = \begin{cases} -\frac{Z}{r} & (r > r_c) \\ 0 & (r \leq r_c), \end{cases} \quad (3.13)$$

em que o raio de caroço  $r_c$  é um parametro ajustável. A média da parte repulsiva do pseudopotencial vem então

$$\bar{\omega}_R = \frac{3}{2} \frac{r_c^2}{r_s^3}. \quad (3.14)$$

A partir da condição de estabilidade (3.2) obtemos

$$r_c = \sqrt{-\frac{2}{15} \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{2/3} r_s + \frac{1}{6\pi} \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3} r_s^2 + \frac{1}{5} Z^{2/3} r_s^2 + \frac{2}{9} r_s^4 \frac{d\epsilon_c}{dr_s}}. \quad (3.15)$$

A média da diferença de potencial (3.9) vem então

$$\langle \delta v \rangle_{WS} = -\frac{1}{5} \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{2/3} \frac{1}{r_s^2} + \frac{1}{4\pi} \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3} \frac{1}{r_s} + \frac{1}{3} r_s \frac{d\epsilon_c}{dr_s}. \quad (3.16)$$

O novo modelo depende apenas de dois parâmetros: o parâmetro de densidade  $r_s$  e a valência química  $Z$ . O funcional (3.12) pode ser aplicado a sólidos, superfícies, agregados, etc.

### 3.0.5 Correções perturbativas ao modelo de geleia

Uma outra possibilidade de melhorar o modelo de geleia consiste em introduzir na energia correções perturbativas devidas aos iões da rede cristalina mas considerando agora um pseudopotencial estruturado. Ao sistema de geleia deve então ser adicionado o sistema, dito de Madelung, composto pelo conjunto de iões positivos e por um fundo de carga negativa que os neutraliza e que por isso tem uma densidade igual ao fundo de carga positiva. A sobreposição deste sistema de Madelung com o sistema de geleia resulta no sistema real de iões e electrões.

O hamiltoniano que inclui a interacção dos electrões com os iões é

$$H = H_0 + V_{M,e} + V_{M,+J} + H_M, \quad (3.17)$$

em que  $H_0$  é o hamiltoniano do modelo de geleia,  $V_{M,e}$  a interacção entre os electrões e o sistema de Madelung,  $V_{M,+J}$  a interacção entre o fundo de carga positiva da geleia e o sistema de Madelung e  $H_M$  é o hamiltoniano do sistema de Madelung.

Os valores expectáveis quer de  $V_{M,+J}$  quer de  $H_M$  são facilmente calculáveis a partir das distribuições de carga conhecidas (dos iões e fundo de carga negativa), podendo os seus valores ser designados por  $E_{M,+J}$  e  $E_M$  respectivamente.

O valor expectável de  $V_{M,e}$  depende da distribuição da densidade electrónica  $n(\vec{r})$  que, à partida, é desconhecida. Utilizando um pseudopotencial local  $V_{ps}$  para descrever o potencial devido aos iões da rede, define-se o seguinte potencial diferença

$$\delta V_{ps}(\vec{r}) = V_{ps}(\vec{r}) - v_+(\vec{r}), \quad (3.18)$$

com  $v_+(\vec{r})$  o potencial de geleia. A perturbação altera a densidade do modelo de geleia,  $n_0$ . Em primeira ordem, a densidade na presença da perturbação escreve-se

$$n(\vec{r}) = n_0(\vec{r}) + \int \chi(\vec{r}, \vec{r}') \delta V_{ps}(\vec{r}') d\vec{r}', \quad (3.19)$$

em que  $\chi(\vec{r}, \vec{r}')$  é a função de resposta linear da densidade electrónica. A energia total do sistema levando em conta a correção perturbativa ao modelo de geleia é

$$E = E_J + E_{M,+J} + E_M + E_{ps}^{(1)} + E_{ps}^{(2)} + \dots, \quad (3.20)$$

onde o termo de primeira ordem é

$$E_{ps}^{(1)} = \int n_0(\vec{r}) \delta V_{ps}(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (3.21)$$

e o de segunda ordem

$$E_{ps}^{(2)} = \frac{1}{2} \int \int \delta V_{ps}(\vec{r}) \chi(\vec{r}, \vec{r}') \delta V_{ps}(\vec{r}') d\vec{r}' d\vec{r}. \quad (3.22)$$

A partir destas expressões, que são genéricas, podem ser calculadas as energias de qualquer sistema (sólidos, superfícies, agregados, etc.) em primeira ou em segunda ordem. Vamos, em particular, comparar os resultados obtidos para superfícies em teoria de perturbações de segunda ordem com os obtidos em superfícies reais por um método mais preciso.

### 3.1 Superfícies

A energia de superfície é a energia, por unidade de área, necessária para dividir um material extenso em duas metades.

A energia de superfície pode ser escrita como a soma de três parcelas

$$\sigma = \sigma_k + \sigma^{Har} + \sigma_{xc}, \quad (3.23)$$

sendo  $\sigma_k$ ,  $\sigma^{Har}$  e  $\sigma_{xc}$  respectivamente as componente de energia cinética, energia de Hartree e energia de troca e correlação.

No quadro do modelo de geleia, as componentes de energia de superfície são dadas respectivamente pelas equações [LK70, PE01]:

$$\sigma_k = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{k_F} \left( \frac{\pi}{4} - \gamma(k_z) \right) (k_F^2 - k_z^2) k_z dk_z - \int_{-\infty}^{+\infty} n(z) \{v^{eff}(z) - v^{eff}(-\infty)\} dz, \quad (3.24)$$

onde  $\gamma(k_z)$  é uma fase da função de onda e  $z$  a coordenada normal à superfície,

$$\sigma^{Har} = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} [n(z) - n_+(z)] v^{Har}(z) dz, \quad (3.25)$$

$$\sigma_{xc} = \int_{-\infty}^{+\infty} \{ \epsilon_{xc}[n(z)] - \epsilon_{xc}^{unif}[\bar{n}] \} dz. \quad (3.26)$$

A tabela 3.1 indica energias de superfície do sistema semi-infinito e as suas contribuições no quadro do modelo de geleia para várias densidades, na LDA. A energia de superfície total no modelo de geleia não é, como foi referido, realista para densidades que diferem muito de  $r_s = 4,1$  bohr. Porém, no modelo de geleia estabilizada, a energia é alterada significativamente originando resultados bem mais realistas. Na figura 3.1 comparam-se as energias de superfície dos dois modelos com as energias experimentais de alguns metais simples. Estas energias experimentais, a fim de poderem ser comparadas

Tabela 3.1: Energias de superfície no modelo de geleia usando a LDA, discriminando-se a energia cinética  $\sigma_k$ , a energia de Hartree  $\sigma^{Har}$ , e a energia de troca e correlação  $\sigma_{xc}$ , sendo a energia total  $\sigma$  a soma dessas parcelas. Todos os valores estão em  $\text{erg}/\text{cm}^2$ .

$r_s$	$\sigma_k$	$\sigma^{Har}$	$\sigma_{xc}$	$\sigma$
2,07	-4640,71	1071,98	2961,49	-607,24
2,65	-1342,24	305,35	1204,26	167,37
3,24	-465,71	111,9	575,14	221,33
3,93	-155,57	45,0	279,76	169,19
5,62	-9,77	11,3	69,89	71,42

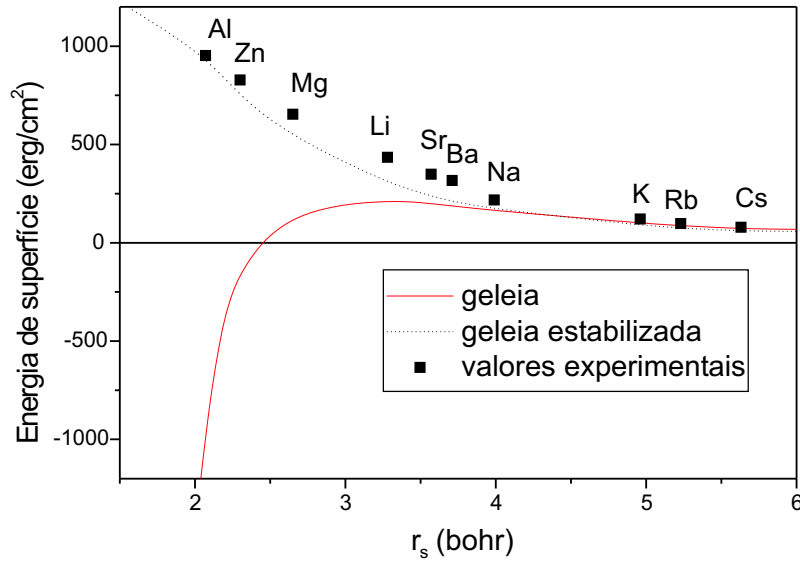


Figura 3.1: Energias de superfície nos modelos de geleia e de geleia estabilizada, usando a LDA, comparadas com valores experimentais corrigidos pelo factor de corrugação. Valores retirados de [FP92].



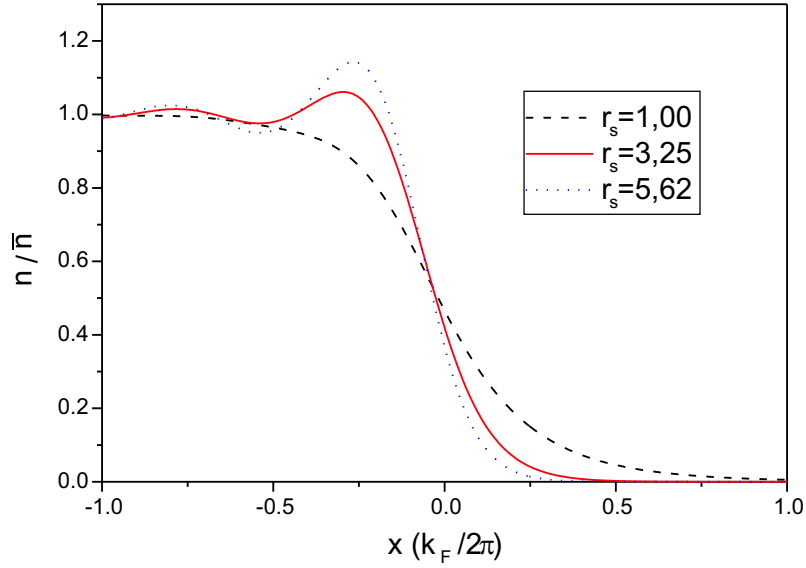


Figura 3.2: Perfis da densidade perto da superfície no modelo de geleia para três densidades no interior.

com os modelos de fundo contínuo, foram corrigidas por um factor de corrugação atómica (este factor será descrito no capítulo 4).

Os perfis de densidade para várias densidades de carga positiva uniforme estão representadas na figura 3.2. A amplitude das oscilações de Friedel (que ocorrem em virtude da inhomogeneidade) varia com a densidade no interior. Para densidades mais baixas, como as que são próximas da do cério ( $r_s = 5,62$  bohr), as oscilações de Friedel são mais acentuadas. A GGA resulta em oscilações menos suaves do que a LDA.

Ao testar a qualidade dos vários funcionais de densidade o termo de troca e correlação é o mais importante. É ele que sofre maiores alterações quando se muda o funcional. Assim, a qualidade dos funcionais da densidade no que respeita à descrição de energias de superfície pode ser comparada com base apenas nesse termo.

Devido à rápida variação da densidade electrónica próxima da superfície esperar-se-ia que a LDA fosse inadequada para essa geometria. Assim, seriam previsíveis melhores resultados para a energia de superfície com os funcionais que incorporem o gradiente e derivadas superiores da densidade. Todavia, em comparação com os valores da RPA+, que são mais exactos [YPK00a, YPK<sup>+</sup>00b], os resultados da LDA são surpreendentemente melhores que os da GGA (na versão PBE). A melhoria de resultados em teoria de funcionais de densidade apenas é conseguida com a geração seguinte de funcionais: a Meta-GGA (na versão PKZB). Resultados de métodos de função de onda como o DMC devem também ser referidos neste contexto. As comparações podem ser feitas com base na tabela 3.2.

Tabela 3.2: Energias de superfície de troca e correlação no modelo de geleia para vários funcionais de densidade e dois métodos de funções de onda (energias em  $\text{erg}/\text{cm}^2$ ). Os valores foram retirados de [YPK<sup>+</sup>00b].

$r_s$	LDA	GGA	Meta-GGA	DMC	RPA+
2,07	2961	2881	3002	3153	3015
2,66	1188	1152	1205	1342	1214
4,00	261	252	266	390	268
5,00	111	107	113		113

Valores de DMC para o termo de correlação da energia de superfície foram calculados por Acioli e Ceperley [AC96]. Partindo destes valores e de energias de HF [KK86] (que incluem a energia de troca exacta) chega-se aos valores de energia de troca e correlação através da fórmula

$$\sigma_{xc}^{DMC} = \sigma^{HF} + \sigma_c^{DMC} - (\sigma^{LDA} - \sigma_{xc}^{LDA}). \quad (3.27)$$

Obtêm-se assim os valores de 3153, 1342, 711 e 394  $\text{erg}/\text{cm}^2$  para as densidades correspondentes a  $r_s = 2,07, 2,66, 3,25$  e  $3,93$ , respectivamente.

Estes valores estão bastante acima dos valores correspondentes quer da LDA, PKZB, quer mesmo da RPA+. Tal resultado é inesperado visto que os valores da RPA+, considerados mais correctos, apontavam para energias mais baixas. Recentemente, Pitarke [Pit04] apresentou uma possível correcção à energia de superfície de DMC com base na mudança da parametrização da energia de correlação de gás uniforme. Propôs a substituição da parametrização da energia de correlação baseada no cálculo de nodos livres de Ceperley-Alder por uma parametrização baseada em cálculos de DMC de nodos fixos, que compara melhor com o método de Acioli-Ceperley [AC96].

As energias de superfície obtidas pelos vários métodos e vários funcionais de densidade nem sempre estão disponíveis na literatura para as densidades que queremos comparar. Para isso temos de interpolar ou extrapolar partindo dos valores conhecidos. As energias de superfície de troca e correlação variam com a densidade, para a gama de densidades apresentada na tabela 3.2, por algumas ordens de grandeza. É então necessária uma fórmula de interpolação e extrapolação que descreva tão fielmente quanto possível a energia de superfície para as várias densidades.

Podemos começar por estimar os limites de baixa e alta densidade. Assim, para densidades elevadas ( $r_s \rightarrow 0$ ), aplicamos os funcionais de densidade ao perfil de densidade

de Thomas-Fermi proposto em [PTS90],

$$n(z) = \frac{3}{4\pi r_s^3} F\left(\frac{az}{r_s^{1/2}}\right), \quad (3.28)$$

onde  $a$  é um parâmetro de escala a determinar variacionalmente e

$$F(y) = \begin{cases} 1 - 0,621 e^y + 0,0857 e^{2,9889y} & (y < 0) \\ 0,4647 e^{-0,7847y} & (y > 0). \end{cases} \quad (3.29)$$

Finalmente utilizamos a equação de definição da energia de superfície (3.26). Neste limite a densidade de energia de troca em LDA, com um termo da ordem  $r_s^{-1}$ , que é a mesma para os vários funcionais, sobrepõe-se à energia de correlação. Tratando  $\ln(r_s)$  como constante, surge o limite assintótico

$$\sigma_{xc} \sim A r_s^{-7/2} + O(r_s^{-5/2}). \quad (3.30)$$

O limite de baixa densidade ( $r_s \rightarrow \infty$ ) escrito na forma [PTS90]

$$n(z) = \frac{3}{4\pi r_s^3} g(z/r_s) \quad (3.31)$$

deve reflectir, para estas densidades, o desaparecimento da cauda de densidade electrónica fora do fundo de carga positiva da geleia descrita em [PW88]. A correlação local (que é a mais importante para baixas densidades) tem um termo de segunda ordem com um factor  $r_s^{1/2}$  inferior ao de primeira ordem. Assim, de entre várias fórmulas de ensaio, chegamos ao limite

$$\sigma_{xc} \sim r_s^{-5} + O(r_s^{-11/2}), \quad (3.32)$$

que fornece melhores resultados em ajustes na fórmula final com quatro parâmetros. A fórmula que propomos é

$$\sigma_{xc} = \frac{A}{r_s^{7/2}(1 + Bx + Cx^2 + Dx^3)}, \quad (3.33)$$

em que

$$x = (1 + r_s)^{1/2} - 1. \quad (3.34)$$

Os parâmetros de ajuste  $A$ ,  $B$ ,  $C$  e  $D$ , apresentados na tabela 3.3, foram calculados para vários funcionais e métodos a partir de energias de troca e correlação de superfície para quatro densidades:  $r_s = 2,00$ ,  $3,25$ ,  $4,00$  e  $5,62$ .

No limite de altas densidades ( $r_s \rightarrow 0$ ) podemos estimar independentemente o parâmetro  $A=50000 \pm 500$  erg/cm<sup>2</sup> extrapolando linearmente  $(\sigma - \sigma_{TF}) r_s^{7/2}$  em função de

Tabela 3.3: Parâmetros da Eq. (3.33) (energias em  $\text{erg}/\text{cm}^2$  e parâmetros de densidade em bohr) calculados usando energias de superfície de troca e correlação para as densidades  $r_s=2,07$ ,  $2,66$ ,  $3,28$  e  $4,00$ . A curva de DMC, com os parâmetros ajustados às densidades  $r_s=2,00$ ,  $3,25$ ,  $4,00$  e  $5,62$ , apresenta uma singularidade para  $r_s > 12$ .

parâmetro	LDA	PBE	PKZB	RPA+	DMC <i>fit</i>
$A$	50695	51936	51565	52227	47875
$B$	0,74651	0,89526	0,74719	0,87924	0,35215
$C$	-0,57888	-0,66994	-0,56519	-0,79810	0,09153
$D$	0,25146	0,27742	0,24187	0,34685	-0,10819

Tabela 3.4: Energias de superfície de troca e correlação para o modelo de geleia obtidas usando a densidade de LDA. O símbolo \* indica os valores interpolados e extrapolados com a Eq. (3.33). Os parâmetros usados são os da tabela 3.3.

$r_s$ (bohr)	$\sigma_{xc}$ ( $\text{erg}/\text{cm}^2$ )							
	LDA	LDA*	PBE	PBE*	PKZB	PKZB*	RPA+ <sup>1</sup>	RPA+*
0,80	91706	92444	90617	91555	92891	93917		93398
1,00	40928	41291	40276	40715	41463	41933		41718
2,00	3357	3357	3263	3267	3400	3404	3413	3414
2,07	2962	2962	2881	2881	3004	3004	3015	3015
2,30	2019	2019	1960	1961	2047	2047	2060	2059
2,66	1188	1188	1151	1151	1204	1204	1214	1214
3,00	763,9	763,9	739,1	739,0	774,4	774,4	781	782,1
3,25	568,6	568,5	549,5	549,5	576,4	576,4		582,4
3,28	549,5	549,5	531,1	531,1	557,1	557,1	563	563,0
4,00	261,7	261,7	252,5	252,5	265,6	265,6	268	268,0
5,00	111,5	111,2	107,2	107,1	113,2	113,0	113	113,0
5,62	70,0	70,0	67,4	67,4	71,3	71,3		70,6
6,00	53,6	53,8	51,6	51,8	54,6	54,8	54	53,9

<sup>1</sup>Ref. [YPK00a].

$r_s$  para  $r_s = 0$ , usando o valor de  $\sigma$  da Tabela I de [PW88] e a energia de superfície de Thomas-Fermi  $\sigma_{TF}$  da Eq. (8.15) de [Lan73]. Note-se que o parâmetro  $A$  é quase o mesmo para LDA, PBE e PKZB e RPA+. Tal facto era de esperar uma vez que estes funcionais têm o mesmo (e correcto) limite de alta densidade.

A tabela 3.4 mostra os resultados de cálculos de energia de superfície, no modelo de geleia. Também se comparam os resultados obtidos a partir da interpolação e extrapolação dadas pela Eq. (3.33). Esta tabela confirma o bom funcionamento desta fórmula. Quando ajustada à gama de valores  $2,07 < r_s < 4,00$  o erro de interpolação é inferior a 0,1% ao passo que o erro de extrapolação para a gama de valores  $0,8 < r_s < 6,0$  é, no máximo, 1%.

Tabela 3.5: Energias de superfície sem correlação na LDA, GGA-PBE e Meta-GGA-PKZB, comparadas com as energias de superfície de HF ( $1 \text{ hartree/bohr}^2 = 1,557 \times 10^6 \text{ erg/cm}^2$ ).

$r_s$ (bohr)	$\sigma - \sigma_c$ (erg/cm <sup>2</sup> )			
	LDA	PBE	PKZB	HF <sup>1</sup>
2,07	-894	-1442	-1316	-1273
2,30	-314	-729	-640	-674
2,66	34	-24	34	35

<sup>1</sup>Ref. [KK86]

Uma característica do funcional PKZB é a proximidade da energia de superfície sem correlação (isto é,  $\sigma - \sigma_c$ ) do resultado de HF. Na tabela 3.5 observamos que os resultados tanto do PBE como do PKZB estão bastante mais próximos do cálculo de HF do que os valores LDA. A maior exactidão das energias de superfície totais na LDA relativamente aos valores de PBE deve-se a fortuito cancelamento de erros entre as energias de troca e de correlação.

No limite  $r_s \rightarrow 0$  a energia de troca e correlação é dominada pelo termo de troca sendo menor a variação de densidade na superfície (conforme se pode observar na figura (3.2)). Neste limite qualquer um dos funcionais conduz a erros relativos de  $\sigma_{xc}$  bastante baixos. O mesmo é válido para a RPA+. No limite  $r_s \rightarrow \infty$  os sistemas são fortemente correlacionados, pelo que o PKZB deve apresentar os valores mais correctos [SPK00].

## 3.2 Agregados

No modelo de esferas de geleia encontra-se uma região onde a densidade electrónica varia muito (na superfície) e outra onde varia pouco (no interior). Esta característica permite testar os diversos funcionais para vários gradientes da densidade. O referido modelo permite-nos também testar os vários funcionais para uma grande gama de densidades no interior.

As esferas de geleia modelizam, com grande sucesso, a estrutura electrónica de agregados atómicos de metais alcalinos. Com efeito, são os electrões de valência que contribuem essencialmente para a estabilidade deste tipo de agregados e estes estão tão fracamente ligados nos metais alcalinos que o modelo de geleia funciona bem.

A espectroscopia de massa revela a estabilidade acrescida de certos agregados atómicos (figura 3.3), que é correctamente explicada pelo modelo de esferas de geleia (figura 3.4). A sequência destes números de electrões, que se chamam "mágicos", é 2, 8, 18, 20, 34, 40,

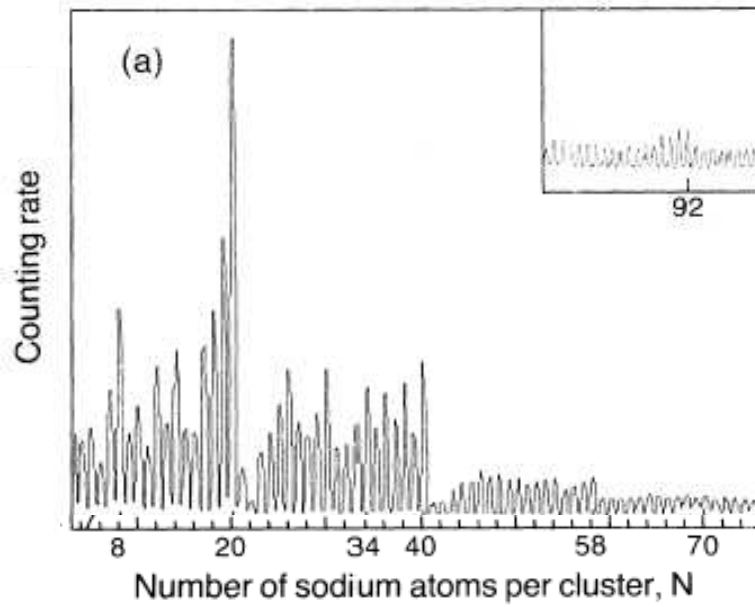


Figura 3.3: Espectro de massa de agregados atômicos de sódio obtido por Knight *et al.* ([KCdH<sup>+</sup>84]). Os picos de maior intensidade correspondem aos agregados mágicos.

58, 68, 90, 92, 106, ... Esta sequência corresponde ao fecho das camadas electrónicas 1s, 2p, 3d, 2s, 4f, 3p, 5g, 4d, 5h, 3s, 5f, ... Note-se que a ordem de preenchimento dos níveis electrónicos é diferente da dos átomos. No modelo de geleia a sequência de preenchimento das camadas electrónicas é determinada pela densidade electrónica do agregado. Para densidades elevadas ( $r_s < 1,03$ ) [SB01], observa-se o mesmo preenchimento de níveis que no caso atômico, o que não é de estranhar uma vez que, no limite de densidades elevadas, o modelo de geleia representa bem um átomo.

O potencial externo envolvido no cálculo de esferas de geleia é

$$v_+(r) = \begin{cases} -\frac{N}{2R} \left[ 3 - \left( \frac{r}{R} \right)^2 \right] & (r \leq R) \\ -\frac{N}{r} & (r > R), \end{cases} \quad (3.35)$$

que resulta da esfera de carga positiva uniforme cuja energia de auto-repulsão é

$$E_{auto}^+ = \frac{3}{5} \frac{N^{5/3}}{r_s}. \quad (3.36)$$

Ao contrário do gás uniforme de electrões, este termo e a energia de Hartree não cancelam a energia de interacção entre os electrões e o fundo de carga positiva.

Resolvendo as equações de Kohn-Sham para este potencial externo e usando o potencial de troca e correlação na LDA obtemos o perfil de densidade representado na figura 3.5. O perfil de densidade que resulta da resolução das equações de Kohn-Sham

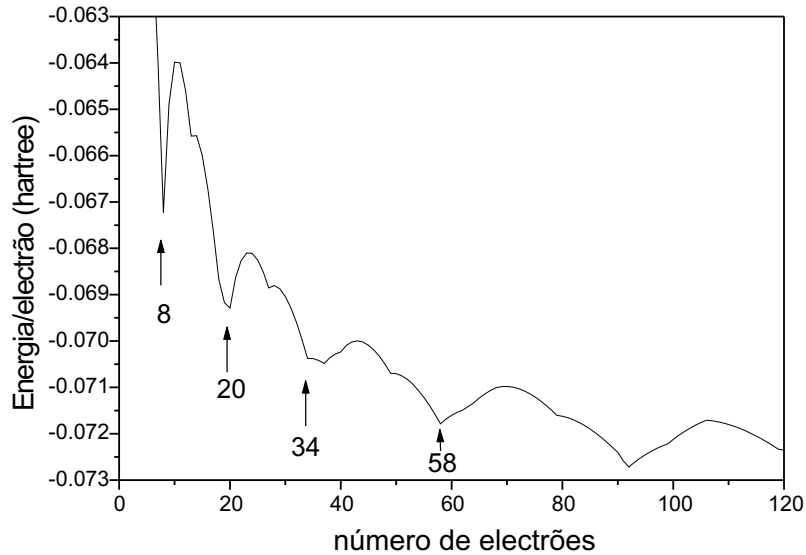


Figura 3.4: Energia total por electrão de agregados no modelo de geleia (o parâmetro de densidade  $r_s = 4,00$  bohr, corresponde à densidade dos electrões de valência no sódio). O cálculo foi feito recorrendo à LSD.

com o potencial de troca e correlação na GGA-PBE é praticamente idêntico. A figura 3.5 compara os perfis de densidade obtidos nestes dois cálculos auto-consistentes. Note-se que, como era de esperar, a GGA favorece mais a inhomogeneidade do que a LDA.

O cálculo de agregados foi realizado com um código que resolve as equações de Kohn-Sham usando a densidade total, isto é, não foram calculadas separadamente as densidades de diferentes spins. Para agregados de orbitais totalmente preenchidas (números mágicos) este tipo de cálculo é correcto, sendo cada densidade de spin  $n_\uparrow = n_\downarrow = n/2$ . Além disso, a densidade é esfericamente simétrica. No entanto, para agregados de camadas electrónicas parcialmente preenchidas tal metodologia não é correcta. A fim de evitar um cálculo auto-consistente com densidades de spin separadas teremos de usar um esquema que conduza a resultados próximos deste. Em primeira aproximação substituímos, em cada orbital de Kohn-Sham, os harmónicos esféricos  $Y_{lm}(\theta, \phi)$  pelo primeiro harmónico esférico  $Y_{00} = \sqrt{4\pi}$ , que tem simetria esférica. A partir da densidade final, obtida de uma forma auto-consistente na LDA, preenchemos as orbitais de Kohn-Sham de acordo com as regras de Hund. Deste modo, obtemos densidades com simetria esférica mas com a possibilidade de polarização separada para cada tipo de spin. Partindo das densidade separadas  $(n_\uparrow, n_\downarrow)$  podemos calcular a energia na LSD, ou usando outros funcionais com polarização de densidade de spin, na GGA-PBE ou na Meta-GGA-PKZB. Ao calcular a energia total substituindo a energia de troca e correlação na LDA (ou LSD) pela correspondente energia dada por outro funcional, estamos a efectuar um cálculo de energia de

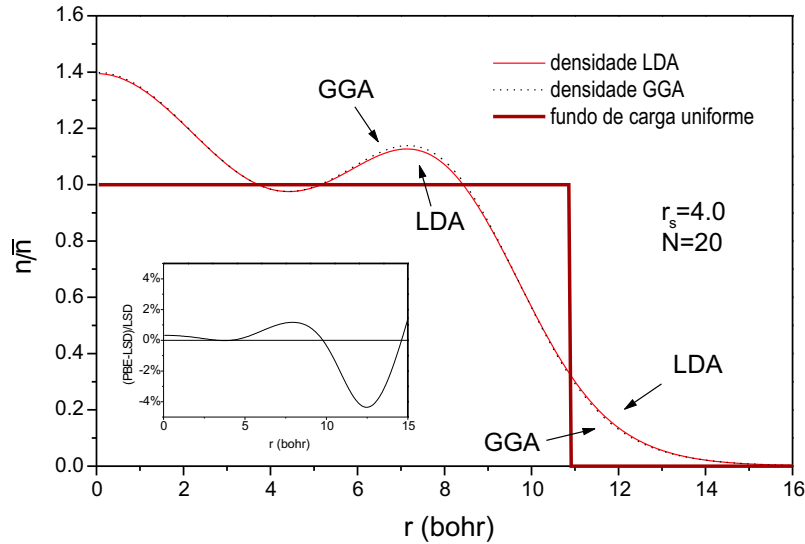


Figura 3.5: Densidade electrónica obtida com cálculos auto-consistentes na LSD e na GGA-PBE para uma esfera de 20 electrões com densidade de geleia próxima da do sódio ( $r_s = 4,00$  bohr). O gráfico interior indica a diferença relativa entre as densidades GGA-PBE e LSD.

troca e correlação *a posteriori* usando as densidades de um cálculo auto-consistente LDA. Chamamos a este cálculo *post-LDA*. A partir de um cálculo auto-consistente GGA podemos da mesma forma chegar a resultados para outros funcionais usando as densidades de GGA. Designamos estes cálculos por *post-GGA*.

É difícil tratar numericamente o potencial de troca e correlação indicado na Eq. (2.39) para um funcional semi-local da energia envolvendo gradientes. No entanto, um método numérico devido a White e Bird [WB94] permite calcular o potencial com precisão a partir de uma rede de valores da densidade usando para cada ponto apenas um certo número de pontos vizinhos. Para funcionais envolvendo derivadas superiores da densidade, como o laplaciano ou a densidade de energia cinética, o cálculo do potencial só é possível recorrendo a aproximações [AES00].

O resultado do cálculo auto-consistente da energia não é muito diferente do de um cálculo *post-LDA*. Este facto é exemplificado na tabela 3.6 para dois sistemas de esferas de geleia tratados em LDA e GGA. As diferenças de energias que advêm da utilização de diferentes densidades electrónicas são, no máximo, de 0,001 mhartree, ao passo que as diferenças de energias entre LDA e GGA são, pelo menos, de 0,01 mhartree. Quanto à energia de troca e correlação poderá, no máximo, haver uma alteração de 0,1%. Isto significa que a diferença de energia entre um processo auto-consistente GGA e *post-LDA* é, pelo menos, uma ordem de grandeza inferior à diferença entre as energias LDA e



Tabela 3.6: Comparação das energias de esferas de geleia de sódio ( $r_s = 4,00$  bohr) com  $N=18$  e 20 electrões. O cálculo LDA é auto-consistente. O cálculo GGA-PBE é auto-consistente (SC-GGA) e *a posteriori* (*post*-LDA-GGA), isto é, um cálculo GGA usando a densidade LDA. As energias estão em hartrees.

$N$		LDA	SC-GGA	<i>post</i> -LDA-GGA
18	$E$	-1,2361	-1,2481	-1,2478
18	$E_x$	-1,8724	-1,9726	-1,9669
18	$E_c$	-0,5388	-0,4569	-0,4560
20	$E$	-1,3858	-1,3980	-1,3977
20	$E_x$	-2,0663	-2,1688	-2,1628
20	$E_c$	-0,5967	-0,5131	-0,5121

Tabela 3.7: Diferenças médias de energia (em hartrees) entre SC-GGA e SC-LDA e entre SC-GGA e *post*-LDA-GGA, para várias densidades.

(SC-GGA – SC-LDA)			(SC-GGA – <i>post</i> -LDA-GGA)	
$r_s$	$\Delta E_{tot}$	$\Delta E_{xc}$	$\Delta E_{tot}$	$\Delta E_{xc}$
1,00	-0,1065	-0,7769	-0,0011	-0,0296
2,00	-0,0472	-0,4719	-0,0008	-0,0184
3,25	-0,0242	-0,3288	-0,0006	-0,0125
4,00	-0,0175	-0,2814	-0,0005	-0,0105
5,62	-0,0100	-0,2185	-0,0004	-0,0077

GGA. Esta desigualdade é sempre verificada nos cálculos do modelo de geleia para várias densidades ( $r_s=1, 2, 3,25, 4$  e  $5,62$  bohr) e esferas de vários tamanhos ( $N = 2, 8, 18, 20, 34, 40, 58, 92$  e  $106$ ).

Tomamos este exemplo como um bom indicador da quase independência da energia de troca e correlação em relação ao modo como foi obtida a densidade electrónica. Os resultados que vamos apresentar foram obtidos a partir de densidades electrónicas calculadas na LDA. É de esperar que eles não sejam muito diferentes dos resultados obtidos por uma via totalmente auto-consistente, isto é, utilizando os potenciais de troca e correlação correspondente a cada funcional.

A tabela 3.8 mostra os valores da energia de esferas de geleia contendo  $N=20$  electrões. Podemos ver, desde já, que o resultado obtido com o funcional de troca e correlação PKZB está, em média, mais próximo do resultado de DMC. Assim, consideramos esse funcional o mais preciso de entre todos os considerados. Todavia os valores da energia de DMC serão um pouco maiores do que os valores exactos da energia devido ao erro inerente à

Tabela 3.8: Energias totais de esferas de geleia contendo 20 electrões com várias densidades. Os resultados para LDA (PW92), GGAs (BLYP e PBE) e Meta-GGA (PKZB) são calculados *post*-LDA. As médias das diferenças absolutas (mda) em relação a valores de DMC encontram-se na última linha. As energias estão em hartrees.

$r_s$	LDA	BLYP	PBE	PKZB	DMC <sup>1</sup>
0,30	99,175	99,056	98,967	99,134	99,107
0,50	38,279	38,284	38,136	38,233	38,170
1,00	7,583	7,7057	7,5078	7,5465	7,5197
2,00	-0,177	0,0117	-0,2096	-0,1987	-0,1927
3,25	-1,2956	-1,0917	-1,3121	-1,3095	-1,2938
4,00	-1,3858	-1,1826	-1,3977	-1,3970	-1,3800
5,62	-1,3183	-1,1244	-1,3249	-1,3259	-1,3095
mda	0,039	0,163	0,036	0,025	

<sup>1</sup>Ref. [SB01].

Tabela 3.9: Energias totais por electrão de esferas de geleia à densidade  $r_s = 4,00$  bohr para vários números mágicos. As médias das diferenças absolutas (mda) em relação ao DMC encontram-se na última linha. As energias estão em hartrees.

$N$	LDA	BLYP	PBE	PKZB	DMC <sup>1</sup>
2	-0,0617	-0,0591	-0,0635	-0,0638	-0,0641
8	-0,0672	-0,0594	-0,0681	-0,0684	-0,0674
18	-0,0687	-0,0589	-0,0693	-0,0692	-0,0684
20	-0,0693	-0,0591	-0,0699	-0,0698	-0,0690
34	-0,0704	-0,0594	-0,0709	-0,0707	-0,0700
40	-0,0702	-0,0588	-0,0707	-0,0705	-0,0697
58	-0,0718	-0,0600	-0,0722	-0,0720	-0,0713
92	-0,0727	-0,0603	-0,0730	-0,0729	-0,0721
106	-0,0717	-0,0591	-0,0720	-0,0718	-0,0710
mda	0,0007	0,0099	0,0009	0,0007	

<sup>1</sup>Ref. [SB01].

suposição de nodos fixos. Este problema será discutido mais adiante.

A tabela 3.9 mostra as energias totais por electrão para esferas de vários tamanhos com a densidade do sódio ( $r_s = 4,00$  bohr). Aqui também observamos a proximidade dos valores obtidos com funcionais que respeitam limites físicos tais como a LDA, a GGA-PBE e a Meta-GGA-PKZB relativamente ao DMC, método considerado mais correcto. Quanto ao BLYP é patente o seu maior desvio relativamente aos valores exactos, o que se compreende uma vez que este funcional foi ajustado para átomos e não respeita o limite do gás uniforme de electrões.

De salientar ainda que as correcções da GGA-PBE e Meta-GGA-PKZB melhoram o

Tabela 3.10: Médias das diferenças absolutas da energia total por electrão em relação aos valores de DMC<sup>1</sup> de nodos fixos para diferentes funcionais. As médias são efectuadas sobre nove agregados mágicos com  $N = 2, 8, 18, 20, 34, 40, 58, 92$  e  $106$ . As energias estão em hartrees.

	$ (E - E^{DMC})/N $			
$r_s$	LDA	BLYP	PBE	PKZB
1,00	0,0034	0,0093	0,0023	0,0010
2,00	0,0015	0,0103	0,0013	0,0006
3,25	0,0008	0,0101	0,0010	0,0007
4,00	0,0007	0,0099	0,0009	0,0007
5,62	0,0006	0,0092	0,0007	0,0007
média	0,0014	0,0095	0,0012	0,0007

<sup>1</sup>Ref. [SB01].

Tabela 3.11: Médias dos desvios relativos da energia de correlação em relação à do DMC<sup>1</sup>. As médias foram obtidas sobre nove agregados mágicos:  $N = 2, 8, 18, 20, 34, 40, 58, 92$  e  $106$ .

	$(E_c - E_c^{DMC})/E_c^{DMC}$			
$r_s$	LDA	BLYP	PBE	PKZB
1,00	43,2%	-20,7%	9,0%	9,7%
2,00	36,8%	-28,1%	10,1%	10,2%
3,25	31,7%	-35,4%	9,1%	8,7%
4,00	29,4%	-38,8%	8,2%	7,7%
5,62	26,8%	-43,6%	7,6%	6,7%
média	33,6%	-33,3%	8,8%	8,6%

<sup>1</sup>Ref. [SB01].

resultado relativamente à LDA para pequenas esferas mas não para as maiores.

A tabela 3.10 apresenta um teste dos vários funcionais para todas as densidades: mostra as médias sobre vários tamanhos de esferas mágicas e as médias das diferenças absolutas em relação aos resultados do DMC. A melhor qualidade do PKZB é aqui evidenciada. O LDA tem um desvio razoavelmente pequeno, estando mesmo próximo do PBE. Mais uma vez o cancelamento de erros é o responsável por este resultado algo surpreendente. A tabela 3.11 mostra as grandes diferenças da energia de correlação na LDA relativamente aos restantes funcionais. O facto de a energia total no LDA estar tão próxima do valor correcto quanto a energia total do PBE, apesar do maior erro da energia de correlação, deve-se ao cancelamento do apreciável erro da energia de troca.

Notemos agora que, no limite do gás uniforme de electrões ( $N \rightarrow \infty$ ), a energia de DMC de nodos fixos aqui utilizada não concorda exactamente com PW92. Tal acontece devido ao erro de nodos fixos. De facto, a energia de correlação difere da obtida no DMC

Tabela 3.12: Energias de correlação para o gás uniforme de electrões nas parametrizações de Perdew-Wang (PW92) e Ortiz-Ballone (OB). O desvio de OB relativamente à parametrização PW92,  $\Delta\epsilon_c^{OB}$ , representa o erro de nodos fixos.

$r_s$	$\epsilon_c^{unif}$ (milihartree)		
	PW92	OB <sup>1</sup>	$\Delta\epsilon_c^{OB}$
1,00	-59,774	-58,028	1,746
2,00	-44,760	-43,346	1,414
3,25	-35,489	-34,601	0,887
4,00	-31,866	-31,258	0,608
5,62	-26,408	-26,276	0,132

<sup>1</sup>Ref. [OB94].

de nodos livres que Ceperley e Alder [CA80] usaram para calcular a energia de correlação do gás uniforme de electrões e que está na base da parametrização PW92 da LDA.

Pode estimar-se a referida diferença de energia com base no gás uniforme de electrões. As parametrizações propostas por Ortiz-Ballone para o cálculo DMC de nodos fixos [OB94] e por Perdew-Wang para o cálculo DMC de nodos livres de Ceperley-Alder [CA80] permitem-nos encontrar o valor desta diferença para o gás uniforme de electrões. A tabela 3.12 apresenta as energias de correlação do gás uniforme de electrões obtidos com as diferentes parametrizações. Estas diferenças constituem uma estimativa do erro dos nodos fixos do DMC uma vez que supomos que a parametrização PW92 do método de Monte Carlo de nodos livres, utilizado por Ceperley e Alder, é a mais correcta.

Ora, no caso das esferas de geleia, esta diferença só faz sentido no limite  $N \rightarrow \infty$ . Note-se que, para  $N = 2$ , a função de onda é uma orbital s, que não tem nodos, pelo que, num cálculo de DMC de nodos fixos, o erro do nodos fixos será nulo. O erro para qualquer outra esfera deverá então ter um valor intermédio. Atendendo a estes dois limites, e supondo que o erro varia com o inverso do raio da esfera, chegamos ao factor de correcção

$$f_c = 1 - \left(\frac{2}{N}\right)^{1/3}. \quad (3.37)$$

Assim, a energia DMC deve ser corrigida do seguinte modo:

$$E_{\text{corrigida}}^{DMC} = E^{DMC} - \Delta\epsilon_c^{OB} f_c. \quad (3.38)$$

A figura 3.6 mostra o efeito da correcção dos erros associados aos nodos fixos.

A energia de troca pode ser testada recorrendo à comparação com cálculos de Hartree-Fock (HF). A figura 3.7 mostra como a energia resultante de um cálculo LDA, excluindo a energia de correlação, difere bastante da energia de um cálculo HF ou de Meta-GGA

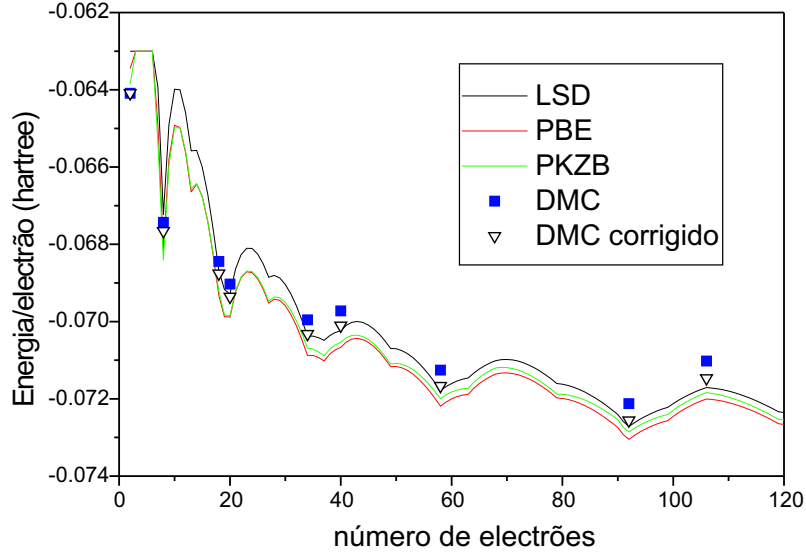


Figura 3.6: Energias totais por electrão de esferas de geleia para os diversos funcionais de densidade em comparação com os resultados de DMC [SB01] e DMC com correcção do erro de nodos fixos (o DMC corrigido é dado por  $E^{DMC} - \Delta_c^{OB} f_c$ ).

excluindo a energia de correlação. A proximidade ao cálculo de HF dos valores da energia de superfície sem correlação  $\sigma - \sigma_c$  calculados com o funcional PKZB já foi referida na secção anterior (ver tabela 3.5).

A diferença entre os resultados dos funcionais LDA, PBE, PKZB aqui obtidos por um processo *post*-LDA provém das energias de troca e correlação. Porém, as oscilações quânticas da energia total em função do número de electrões  $N$  têm a mesma ordem de grandeza que as das energias de troca e correlação. A figura 3.8 mostra que as diferenças de energia do PBE e do PKZB relativamente à LDA são muito inferiores. Note-se que as energias relativas das esferas com camadas parcialmente preenchidas são menores no caso destes funcionais do que na LDA. Os desvios de GGA e Meta-GGA são muitos semelhantes para  $N \leq 30$ . No entanto, para valores de  $N$  mais elevados, os desvios da GGA-PBE são muito maiores embora tenham oscilações menores. Tal significa a maior tendência da Meta-GGA para estabilizar esferas de geleia com camadas parcialmente preenchidas relativamente à GGA-PBE.

### 3.3 O Modelo de Gota Líquida

A energia de uma esfera de geleia suficientemente grande ( $N \rightarrow \infty$ ) pode ser descrita pelo Modelo de Gota Líquida (LDM) [PWE91]

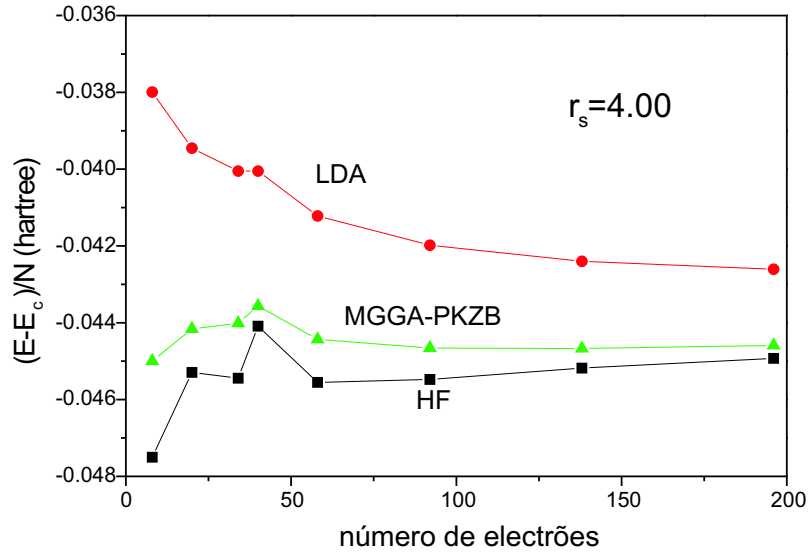


Figura 3.7: Energia total por electrão para esferas de geleia ( $r_s = 4,00$  bohr) num cálculo de HF [MGJ95] comparada com os resultados de LDA e Meta-GGA-PKZB sem correlação (isto é, à energia total foi subtraída a energia de correlação). Os cálculos referem-se aos agregados mágicos  $N = 8, 20, 34, 40, 58, 92, 138$  e  $196$ .

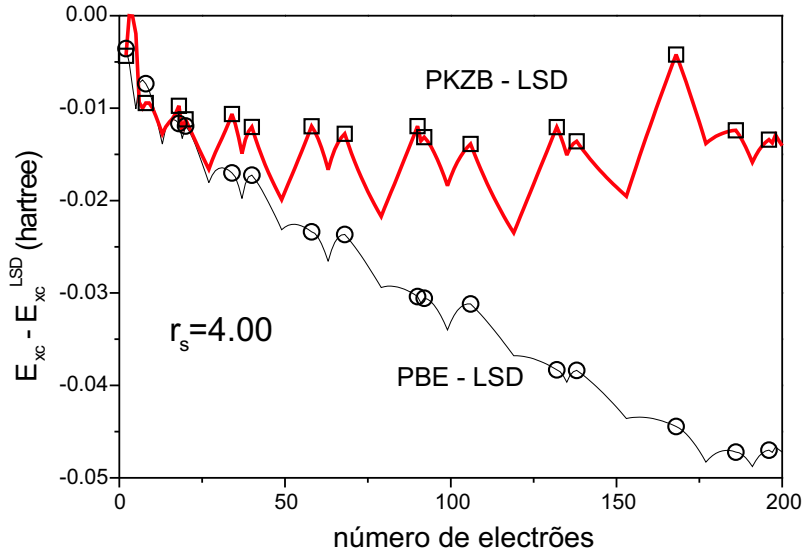


Figura 3.8: Desvios das energias de troca e correlação do PBE e PKZB relativamente a valores de LSD (para  $r_s = 4,00$  bohr) em esferas de geleia até  $N = 200$  usando densidades de LSD. Os círculos no PBE-LSD e os quadrados no PKZB-LSD indicam os valores para agregados mágicos.

$$\begin{aligned}
E^{LDM} &= \frac{4\pi}{3} R^3 \alpha + 4\pi R^2 \sigma + 2\pi R \gamma = \\
&= \epsilon^{unif} N + 4\pi r_s^2 \sigma N^{2/3} + 2\pi r_s \gamma N^{1/3},
\end{aligned} \tag{3.39}$$

em que os parâmetros  $\alpha$ ,  $\sigma$  e  $\gamma$  descrevem as várias componentes da energia: volume, superfície e curvatura, respectivamente. A quantidade  $\epsilon^{unif} = (4\pi r_s^3/3) \alpha$  é a energia por electrão do gás uniforme de electrões. A energia de superfície  $\sigma$  foi definida na secção 3.1 e a energia de curvatura está tratada em [FP92]. A expressão que permite calcular a energia de curvatura é

$$\begin{aligned}
\gamma &= \int_{-\infty}^{+\infty} [e([n, n_+], z) - \epsilon^{unif}(\bar{n}) n(z)] z dz + 2(\mu - \epsilon) \int_{-\infty}^{+\infty} f(z) dz + \\
&\quad + 2 \int_{-\infty}^{+\infty} g([n, n_+], z) dz,
\end{aligned} \tag{3.40}$$

onde  $e$  é a densidade de energia e  $\mu$  o potencial químico. As funções  $f$  e  $g$ , que decaem rapidamente fora da superfície ao longo da direcção perpendicular à superfície, estão descritas em [FP92].

O LDM (Eq. (3.39)) pode ser aplicado a cada uma das componentes de energia: cinética, Hartree, troca e correlação. Este modelo não tem em conta as oscilações quânticas da energia devidas ao preenchimento de orbitais, que são mais importantes para agregados mais pequenos. Apesar disso, a figura 3.9, que compara cálculos auto-consistentes com o LDM, mostra que a curva deste modelo representa bem, em média, a energia total em função do número de electrões das esferas. Note-se que os valores de  $\sigma$  e  $\gamma$  não foram obtidos por ajuste às energias dos agregados mas, de um modo independente, pelo cálculo do sistema semi-infinito. Pode também verificar-se que a contribuição do termo de curvatura é bastante mais reduzida do que a do termo de superfície.

Partindo da Eq. (3.39) escrevemos a energia por electrão

$$\frac{E^{LDM}}{N} = \epsilon^{unif} + 4\pi r_s^2 \sigma N^{-1/3} + 2\pi r_s \gamma N^{-2/3}, \tag{3.41}$$

pelo que será de esperar que a energia por electrão em função de  $N^{-1/3}$  seja aproximadamente uma parábola. A figura 3.10 mostra a comparação da energia de superfície do LDM com a energia de troca e correlação por electrão subtraída da energia de troca e correlação do gás uniforme de electrões,  $\epsilon_{xc}^{unif}$ . A contribuição da energia de curvatura é praticamente nula para as esferas grandes. Tal como no caso da energia total, também

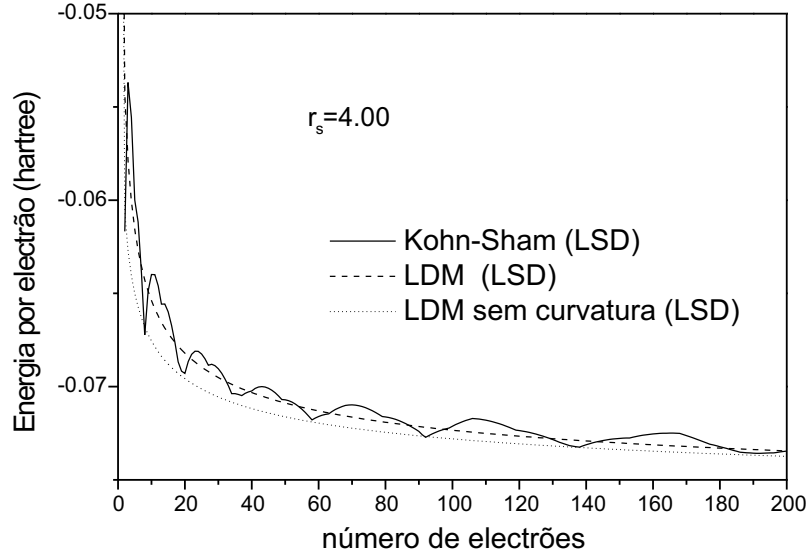


Figura 3.9: Energias de agregados de geleia obtida por resolução da equação de Kohn-Sham na LSD (*post*-LDA) em comparação com o Modelo de Gota Líquida (LDM). Para avaliar a importância da energia de curvatura também se representa uma curva do LDM sem essa componente.

para a energia de troca e correlação os mínimos de energia ocorrem para as esferas com camadas electrónicas completas, isto é, para agregados mágicos.

As oscilações observadas na energia de troca e correlação para cada funcional têm magnitude semelhante. Assim, é de esperar que as diferenças de energia entre os vários funcionais sejam bastante menores e que as oscilações devidas ao preenchimento das camadas electrónicas desapareçam ou, pelo menos, se reduzam drasticamente.

A figura 3.11 contém gráficos correspondentes às diferenças de energia troca e correlação por electrão nas várias aproximações relativamente à LDA. Confirma-se que as oscilações de energia são bem mais reduzidas. Para os agregados mágicos podemos mesmo ajustar o LDM às diferenças de energia para a LDA (PW92)

$$\begin{aligned} \frac{E}{N} - \frac{E^{LDA}}{N} = & (\epsilon^{unif} - \epsilon_{PW92}^{unif}) + \\ & + 4\pi r_s^2 (\sigma - \sigma^{LDA}) N^{-1/3} + 2\pi r_s (\gamma - \gamma^{LDA}) N^{-2/3}. \end{aligned} \quad (3.42)$$

A primeira derivada de cada parábola em  $N^{-1/3} = 0$  corresponde à correcção do LDA à energia de superfície enquanto a segunda se relaciona com a correcção à curvatura do LDA. O limite  $N^{-1/3} \rightarrow 0$ , ou seja  $N \rightarrow \infty$ , corresponde ao gás uniforme de electrões. As diferenças de energia  $\epsilon^{unif} - \epsilon_{PW92}^{unif}$  são nulas por construção nos casos GGA-PBE e Meta-GGA-PKZB, isto é, tanto o PBE como o PKZB respeitam o limite do gás uniforme de electrões usando a parametrização PW92 [PW92]. Assim podemos impor este limite



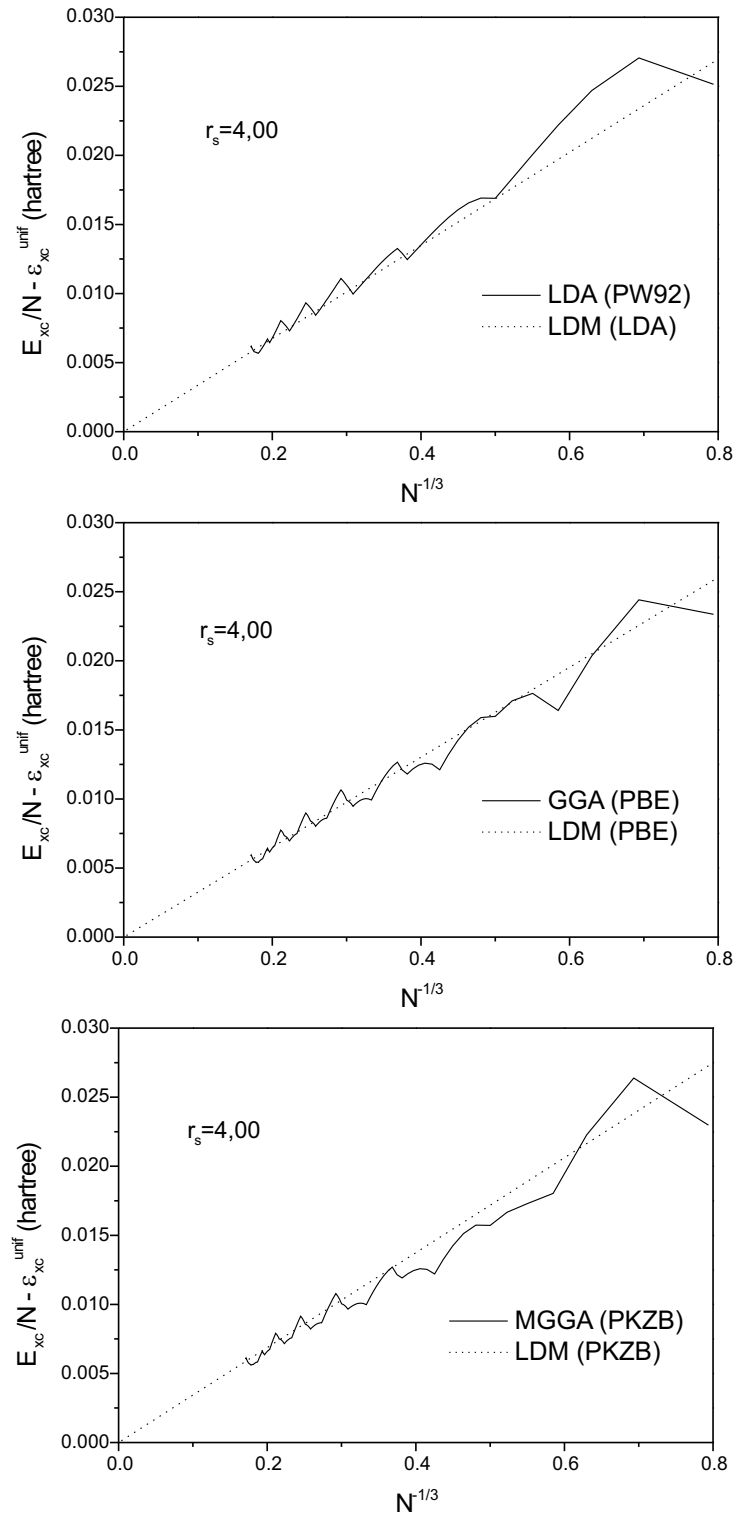


Figura 3.10: Desvios da energia de troca e correlação por electrão,  $E_{xc}/N$ , relativamente ao valor correspondente do gás uniforme de electrões  $\epsilon_{xc}^{unif}$ , usando densidades LDA. A tracejado está representada a contribuição de superfície do Modelo de Gota Líquida,  $4\pi r_s^2 \sigma_{xc} N^{-1/3}$ . Mostram-se os resultados dos funcionais LSD, PBE e PKZB para  $r_s = 4,00$  bohr.

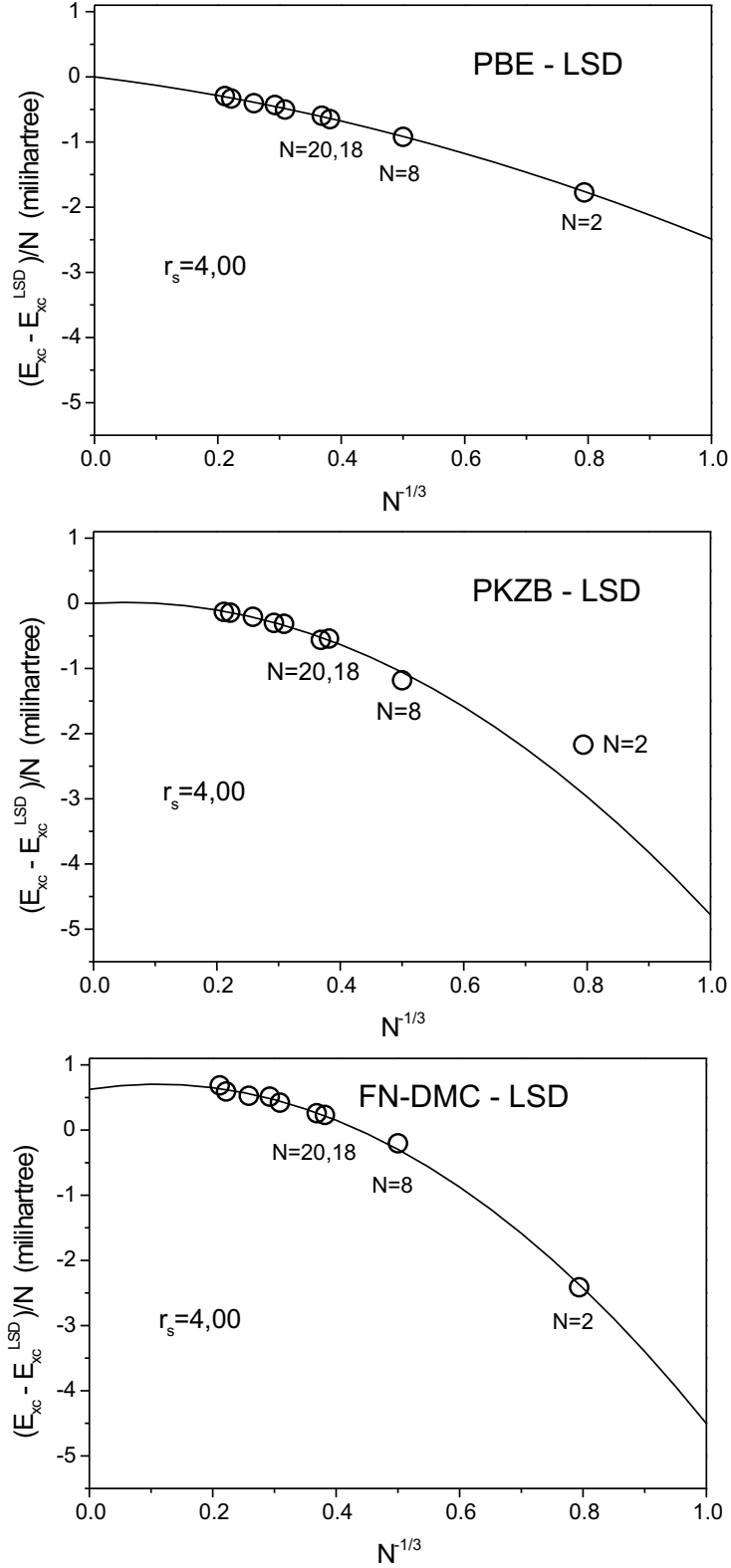


Figura 3.11: Desvios de energias na GGA-PBE, Meta-GGA-PKZB e FN-DMC (DMC de nodos fixos) relativamente às energias na LDA para esferas de geleia com densidade correspondente a  $r_s = 4.00$  bohr. As linhas a cheio representam parábolas ajustadas ao Modelo de Gota Líquida usando a Eq. (3.42). Os círculos abertos correspondem às esferas com os números mágicos  $N = 2, 8, 18, 20, 34, 40, 58, 92$  e 106.

Tabela 3.13: Energias de superfície de troca e correlação  $\sigma_{xc}$  no modelo de geleia. Os valores calculados directamente para um sistema semi-infinito são comparados com os valores extraídos de esferas de geleia efectuando um ajuste (*fit*). Os valores DMC foram estimados a partir de [AC96].

$r_s$	$\sigma_{xc}$ (erg/cm <sup>2</sup> )						DMC <sup>1</sup>
	LSD	PBE <i>fit</i>	PBE	PKZB <i>fit</i>	PKZB	DMC <i>fit</i>	
1,00	40928	40068	40276	41637	41463	41196	
2,00	3357	3263	3263	3420	3400	3347	3566
3,25	568,6	550,0	549,5	578,5	576,4	574,1	711
4,00	261,7	252,6	252,5	265,9	265,6	272,8	372
5,62	70,0	67,4	67,4	71,1	71,3	83,7	

<sup>1</sup>Interpolada da Tabela V de [AC96].

no ajuste da Eq. (3.42) aos valores obtidos para esferas mágicas.

Porém, no caso das diferenças DMC-PW92, estimamos que este termo não seja nulo, tal como foi discutido na secção 3.2. Estas diferenças foram calculadas com base nas parametrizações das energias de correlação de PW92 (Perdew-Wang [PW92]) e de OB (Ortiz-Ballone [OB94]),  $\Delta_c^{OB}$  (ver tabela 3.12).

O valor  $\Delta_c^{OB}$  foi imposto no ajuste da curva parabólica do LDM para a diferença entre DMC e LDA. Por exemplo, na figura 3.11, a curva de ajuste DMC-LDA (para a densidade  $r_s=4,00$  bohr) intercepta o eixo da energia em 0,608 mhartree.

Em resultado da aplicação do LDM (Eq. (3.42)) e dos limites acima expostos podemos calcular por ajuste as diferenças de energias de superfície e de curvatura relativamente aos valores da LDA. As energias de superfície já tinham sido calculadas directamente para uma superfície plana, nomeadamente na LDA. A partir delas podemos calcular os valores de energia de superfície para os restantes funcionais e para o DMC. Assim, comparamos os valores obtidos por este método de ajuste a esferas de geleia com os valores calculados para uma superfície plana.

A tabela 3.13 apresenta os valores de energia de superfície de troca e correlação para os diferentes funcionais e métodos. A concordância entre os valores obtidos por ajuste das esferas e por resolução do problema semi-infinito é bastante boa para os vários funcionais.

Todavia, para os valores de DMC, é nítida a discrepância entre os resultados do método de ajuste e os da superfície plana. Em virtude dos bons resultados obtidos para os vários funcionais de densidade, somos levados a concluir que o referido método é válido para encontrar energias de superfície. Estamos em crer que o valor de  $\sigma_{xc}$  encontrado por ajuste baseado em DMC é razoavelmente correcto, isto é, próximo do valor de  $\sigma_{xc}$  de

DMC calculado directamente para a superfície plana.

Podemos apontar vários factores que podem, todavia, reduzir a precisão do nosso método:

- As correcções quânticas ao LDM, cujo cancelamento suposemos ao utilizar a Eq. (3.42), podem ser maiores. A hipótese do cancelamento destas correcções pode ser bem aceite para a diferença entre LDA e PBE ou PKZB devido ao tipo de construção dos funcionais bem como ao facto de se usar a mesma densidade LDA. Mas tal pode não ser necessariamente verdade para a diferença entre LDA e DMC.

- As energias DMC para as esferas de geleia contêm erros de nodos fixos e erros estatísticos. Pequenos erros relativos nas energias das esferas podem traduzir-se em grandes erros nas energias de superfície.

- O limite de gás uniforme de electrões  $\epsilon^{unif}$  usado na Eq. (3.42) (isto é, o valor de  $E/N$  para  $N \rightarrow \infty$ ) é conhecido exactamente para o PBE e o PKZB, mas não para o DMC de nodos fixos usado por Sotille e Ballone [SB01]. Estimamos que este será próximo do cálculo de Ortiz e Ballone [OB94] para o gás uniforme de electrões. Pensamos que este problema seja o mais crítico no nosso método de ajuste para obter energias de superfície a partir de energias de esferas no DMC.

No cálculo de energias de superfície que Acioli e Ceperley [AC96] efectuaram no quadro do DMC o último problema será ainda maior. Aparentemente foi tomado, para limite do gás uniforme de electrões, o valor do DMC de nodos livres, o que não é compatível com o cálculo de DMC de nodos fixos para células finitas. Este facto conduziria a uma sobre-estimativa da energia de superfície. Com base neste pressuposto, Pitarke [Pit04] propôs uma correcção que reduz os valores de energia de superfície.

Os nossos resultados para a energia de superfície obtidos por ajuste aos cálculos de DMC em esferas de geleia estão também mais próximos dos valores de RPA+ ([YPK00a, YPK<sup>+</sup>00b, Fur01] e referidos na secção anterior), que acreditamos serem os mais próximos dos exactos. Por outro lado, os valores correctos de DMC também deveriam estar perto dos valores exactos para a energia de superfície. Assim, estamos em crer que as energias de superfície de troca e correlação de DMC que obtivemos por um processo de ajuste sejam mais correctas do que as alcançadas por Acioli e Ceperley [AC96] para uma superfície plana.

Neste processo de ajuste do LDM aos valores de esferas de geleia extraem-se ainda energias de curvatura, isto é, o termo quadrático em  $N^{-1/3}$  da Eq. (3.42). A tabela

Tabela 3.14: Desvios relativamente à LDA da energia de curvatura de troca e correlação para vários funcionais de densidade.

$r_s$	$\gamma_{xc} - \gamma_{xc}^{LDA}$ (milihartree/bohr)			
	BLYP	PBE	PKZB	DMC <i>fit</i>
1,00	-1,78	-1,49	-4,36	-5,85
2,00	-0,76	-0,33	-1,04	-1,15
3,25	-0,29	-0,09	-0,35	-0,35
4,00	-0,17	-0,05	-0,21	-0,26
5,62	-0,06	-0,02	-0,09	-0,20

3.14 mostra as diferenças em relação à LDA das energias de curvatura obtidas (usando a Eq. (3.42)) por ajuste do LDM.

Estimativas dos valores de curvatura LDA foram efectuadas primeiro por Fiolhais e Perdew (ver tabela VIII da ref. [FP92]) para um sistema semi-infinito e depois por Ziesche *et al.* [ZPF94].

A extracção dos parâmetros de LDM usando esferas de geleia confirma os valores da energia de superfície para os funcionais de densidade com correcção de gradiente e permite prever energias de curvatura. Face a estes resultados, de acordo com as tabelas 3.13 e 3.2, verifica-se que as energias de superfície de GGA-PBE são ligeiramente inferiores e, portanto, menos exactas do que as de LDA.

No quadro do LDM, a energia de coesão (ou atomização), que é a energia necessária para criar uma superfície de curvatura positiva [PWE91], é dada por

$$\epsilon_{coh} \simeq 4\pi r_s^2 \sigma + 2\pi r_s \gamma, \quad (3.43)$$

ao passo que a energia de formação de uma monolacuna, isto é, a energia necessária para criar a mesma superfície mas de curvatura negativa [PWE91], é dada por

$$\epsilon_{vac} \simeq 4\pi r_s^2 \sigma - 2\pi r_s \gamma. \quad (3.44)$$

Ora, na LDA,  $\sigma$  está próximo do valor exacto, mas  $\gamma$  é demasiado grande, o que resulta numa sobrestimativa da energia de ligação, isto é, numa energia de formação (atómica ou de agregados) excessivamente grande. No caso da PBE,  $\sigma$  é claramente inferior e menos exacta do que na LDA ao passo que  $\gamma$  não é muito diferente na LDA. Assim estes erros tendem a cancelar-se na Eq. (3.43) produzindo um valor mais correcto da energia de coesão do que o da LDA, embora por motivos incorrectos. Quanto à PKZB, a energia de superfície é mais elevada do que a da PBE e, tal como para a LDA, está mais próxima

do valor exacto. Por outro lado, a energia de curvatura é significativamente menor (e mais exacta) que a da LDA, conduzindo a uma energia de LDM correcta.

De certo modo podemos entender a razão pela qual os funcionais dão estes resultados. O coeficiente de segunda ordem do gradiente para a troca é demasiado grande no caso da PBE (e para outras GGAs) de quase um factor de dois, resultando um baixo valor de  $\sigma_x$  (e, portanto, de  $\sigma_{xc}$ ). A Meta-GGA-PKZB utiliza na sua construção o coeficiente de gradiente correcto, pelo que melhora a energia de superfície. O PKZB também melhora a energia de curvatura, provavelmente porque usa como ingrediente adicional a densidade de energia cinética.

### 3.4 Vazios em geleia

Uma primeira abordagem ao cálculo de lacunas em metais pode ser efectuada no quadro do modelo de geleia. Porém, como vimos, as energias de superfície não são sempre realistas neste modelo. Como elas constituem uma contribuição importante, as energias de formação de vazios obtidas no modelo de geleia não deverão ser comparadas com os resultados experimentais para a energia de formação de lacunas.

Em contraste, o modelo de geleia estabilizada produz energias de superfície mais realistas. Consequentemente, as energias de formação de vazios obtidas com este modelo podem ser comparadas com as energias de formação de lacunas dos sistemas reais. Além disso, estamos particularmente interessados neste modelo no seguimento da secção anterior a fim de confirmar as conclusões que o LDM permite extrair das equações (3.43) e (3.44).

Alguns cálculos de vazios em geleia estabilizada foram efectuados para sistemas extensos por Ziesche *et al.* [ZPKN93] no quadro da LDA. Os resultados para vazios em metais de diversas densidades coincidem com as previsões do LDM para estes sistemas se se usar um aproximante de Padé [PZF93, ZPF94]

Outra possibilidade é o cálculo das energias de formação de vazios em esferas de geleia ou geleia estabilizada. No limite em que o raio da esfera vai para infinito ( $R \rightarrow \infty$ ) a configuração é igual à do sistema extenso com um vazio. Deste modo, em vez de calcularmos um sistema extenso, podemos calcular o limite de raio muito grande. Para isso necessitamos de séries de energias tanto de esferas de geleia, já conhecidas, como das esferas ocas, cujo cálculo é facilmente adaptável a partir do cálculo de esferas de geleia. No seguimento da secção 3.2, para um sistema de simetria esférica, vamos agora

substituir o potencial da esfera pelo potencial da esfera oca.

Um vazio numa esfera de geleia de densidade  $r_s$  e  $Z$  electrões de valência tem um raio igual a  $r_s Z^{1/3}$  (raio de Wigner-Seitz). A distribuição de carga para uma esfera de  $N$  electrões contendo um vazio correspondente a uma monolacuna é

$$q(r) = \begin{cases} 0 & r < r_s Z^{1/3} \\ \frac{3}{4\pi r_s^3} & r_s Z^{1/3} < r < r_s (N+Z)^{1/3} \\ 0 & r_s (N+Z)^{1/3} < r \end{cases}, \quad (3.45)$$

em que  $r$  é a distância ao centro da esfera. O potencial externo devido a esta distribuição de carga é

$$v_+(r) = \begin{cases} -\frac{3}{2r_s} \left( (N+Z)^{2/3} - Z^{2/3} \right) & r < r_s Z^{1/3} \\ -\left( \frac{(N+Z)^{2/3}}{2r_s} \left[ 3 - \left( \frac{r}{(N+Z)^{1/3} r_s} \right)^2 \right] - \frac{Z}{r} \right) & r_s Z^{1/3} < r < r_s (N+Z)^{1/3} \\ -\frac{N}{r} & r_s (N+Z)^{1/3} < r \end{cases} \quad (3.46)$$

A energia de auto-repulsão electrostática do fundo de carga positiva é agora

$$\frac{3}{5r_s} (N+Z)^{5/3} - \frac{3}{2r_s} (N+Z)^{2/3} + \frac{9Z^{5/3}}{10r_s}. \quad (3.47)$$

A energia de formação de um vazio com tamanho equivalente a um átomo no centro de numa esfera de geleia de  $N$  átomos é então dada por

$$E_{fv} = E_v(N) - E(N), \quad (3.48)$$

em que  $E_v(N)$  é a energia de uma esfera de geleia de  $N$  electrões com um vazio central e  $E(N)$  é a energia de uma esfera de geleia com  $N$  electrões (com o potencial dado pela Eq. (3.46)). Note-se que estas duas esferas têm raios exteriores ligeiramente diferentes:  $r_s(N+Z)^{1/3}$  e  $r_s N^{1/3}$  respectivamente. Este inconveniente é um problema menor comparado com a utilização de esferas com raio exterior igual mas números de electrões diferentes devido à forte variação de energia provocada pelo diferente preenchimento de camadas electrónicas. Além disso, o erro da determinação da energia devido à não coincidência geométrica tende a diminuir com o raio das esferas, sendo nulo no limite de esferas muito grandes.

Aplicando o LDM e as Eqs. (3.43) e (3.44) na Eq. (3.48) obtém-se a seguinte energia de formação de um vazio

$$E_{fv} = 4\pi r_s^2 \sigma - 2\pi r_s \gamma + 4\pi r_s^2 (N+1)^{2/3} \sigma + 2\pi r_s (N+1)^{1/3} \gamma + \\ - \left[ 4\pi r_s^2 (N+1)^{2/3} \sigma + 2\pi r_s N^{1/3} \gamma \right]. \quad (3.49)$$

Tabela 3.15: Comparação das energias de formação de vazios calculadas para um sistema infinito e estimadas com base em vazios dentro de esferas de geleia estabilizada. As energias estão em eV.

Metal	$Z$	$r_s$	Ziesche <i>et al.</i> <sup>1</sup>	Estimativa usando vazios em esferas
Li	1	3,24	0,37	0,50
Na	1	3,93	0,34	0,47
Mg	2	2,65	0,75	1,10
Al	3	2,07	1,02	1,35

<sup>1</sup>[ZPKN93].

Para valores de  $N$  grandes (por desenvolvimento em potências de  $1/N$ ) vem então

$$E_{fv} = 4\pi r_s^2 \sigma - 2\pi r_s \gamma + \frac{8\pi r_s^2}{3} N^{-1/3} \sigma + \frac{2\pi r_s}{3} N^{-2/3} \gamma + \dots, \quad (3.50)$$

pelo que que, para  $N = 1000$ , a discrepância relativamente ao valor correcto devido à diferença de geometria no cálculo da energia de formação vazio é 6% na superfície e inferior a 1% na curvatura.

Apresentamos agora o resultado do cálculo da energia pelo processo auto-consistente da secção 3.2, mas usando o modelo de geleia estabilizada e os potenciais descritos na Eq. (3.46) para a esfera oca e na Eq. (3.35) para a esfera simples. Mais uma vez optámos pelo cálculo das esferas com camadas electrónicas totalmente preenchidas (números mágicos). Como estamos interessados no limite  $N \rightarrow \infty$  utilizámos uma sequência mais alargada de valores de  $N$ , indo até 1100. A figura 3.12 mostra a energia de formação de um vazio para as diversas esferas no modelo de geleia estabilizada, com a densidade  $r_s=3,93$ , na LDA. A fim de comparar com a energia (0,34 eV) obtida por Ziesche *et al.* [ZPKN93] para um vazio num modelo de geleia estabilizada (sistema infinito) traçámos a recta horizontal que correspondente a esse valor. No limite  $N \rightarrow \infty$  os valores da energia de formação de vazio deverão convergir para essa linha. Observa-se que a energia de formação do vazio oscila em torno desse limite. Estas oscilações têm a mesma natureza que as oscilações quânticas observados na energia de superfície em fatias de geleia. Verifica-se alguma redução da amplitude destas flutuações à medida que  $N$  aumenta, mas o efeito persiste até valores grandes de  $N$ . Uma primeira estimativa da energia de formação de vazio para um sistema extenso efectuada com base na média das energias de formação de vazios nas esferas apresenta valores cerca de 30%-40% acima dos que foram obtidos por Ziesche *et al* [ZPKN93]. Estas disparidades são apresentadas na tabela 3.15.



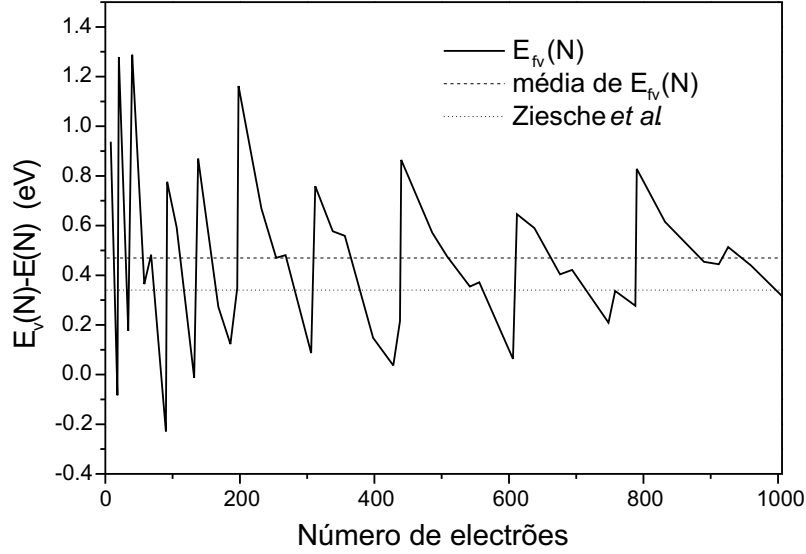


Figura 3.12: Energias de formação de vazios de raio  $r_s$  para esferas de geleia estabilizada na LDA com a densidade correspondente a  $r_s=3,93$  (sódio). As linhas horizontais a tracejado e a pontilhado correspondem à energia de formação de vazio num sistema infinito efectuando a média destes valores,  $E_{fv} = 0,47$  eV, e a energia calculada por [ZPKN93],  $E_{fv} = 0,34$  eV, respectivamente.

Tal como fizemos para obter as energias de superfície com os vários funcionais de troca e correlação a partir de esferas de geleia também podemos determinar as energias de vazios em geleia usando vários funcionais. As oscilações observadas na energia de formação de vazios em função do tamanho da esfera (ver figura 3.12), deverão ser semelhantes para os diversos funcionais de troca e correlação. Com efeito, a extracção bem sucedida das energias de superfície por ajuste dos parâmetros do LDM às esferas de geleia teve por base este pressuposto. Assim, às energias de formação de vazios usando vários funcionais subtraímos as respectivas energias em LDA.

A figura 3.13 mostra as diferenças relativamente à LDA das energias de formação de vazios em esferas de geleia estabilizada usando vários funcionais de troca e correlação. As densidades foram escolhidas de modo a coincidirem com as utilizadas por Ziesche *et al.* [ZPKN93] num sistema infinito tratado na LDA.

As oscilações das diferenças de energia, embora estejam bastante atenuadas relativamente às dos valores absolutos das energias, mantêm-se grandes. A extracção das energias é menos incerta se for efectuada a partir das diferenças. A incerteza, com base nas amplitudes das oscilações de energia (ver figura 3.13), é da ordem de 0,001 eV.

Aos valores extraídos da figura 3.13 (diferenças de energia relativamente à LDA) é somada a energia de formação de vazio em LDA, já conhecida e obtida por Ziesche *et al.*

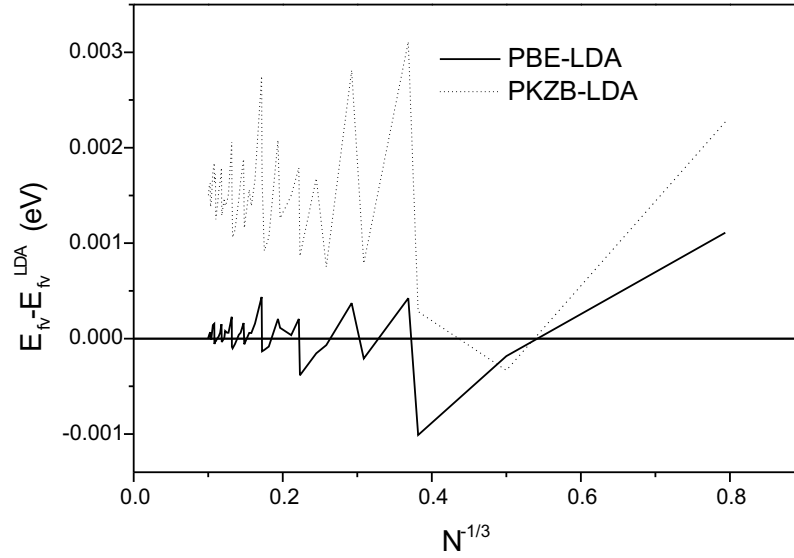


Figura 3.13: Diferenças relativamente à LDA de energias de formação de vazios usando esferas de geleia estabilizada e dois funcionais não locais de troca e correlação. A densidade da geleia corresponde a  $r_s=3,93$  bohr.

Tabela 3.16: Energias de formação de vazios monoatômicos estimados com base no modelo de vazios em esferas de geleia estabilizada. As energias estão em eV.

Metal	$Z$	$r_s$	LDA <sup>1</sup>	BLYP	PBE	PKZB
Li	1	3,24	0,37	0,21	0,37	0,41
Na	1	3,93	0,34	0,18	0,34	0,38
Mg	2	2,65	0,75	0,40	0,75	0,87
Al	3	2,07	1,02	0,45	1,04	1,26

<sup>1</sup>Sistema infinito [ZPKN93].

[ZPKN93]:

$$E_{fv} = E_{fv}^{dif} + E_{fv}^{LDA}, \quad (3.51)$$

obtendo-se a energia de formação de vazio para qualquer funcional.

A tabela 3.16 mostra as energias de formação de vazios estimadas no modelo de geleia estabilizada para os diferentes funcionais.

Outra possibilidade reside em calcular as energias de formação de vazios usando o LDM (a partir da Eq. (3.44)). Com base nas energias de superfície e de curvatura estimadas para a geleia estabilizada fomos então calcular as energias de formação de vazios. É conhecida a energia de superfície de geleia estabilizada em LDA [PTS90, FP92]. Podem também calcular-se as energias de superfície de geleia estabilizada para outros funcionais de densidade com base na densidade de LDA, isto é, por um processo *post-LDA*, tal como fizemos para geleia. Também podemos calcular estes valores a partir

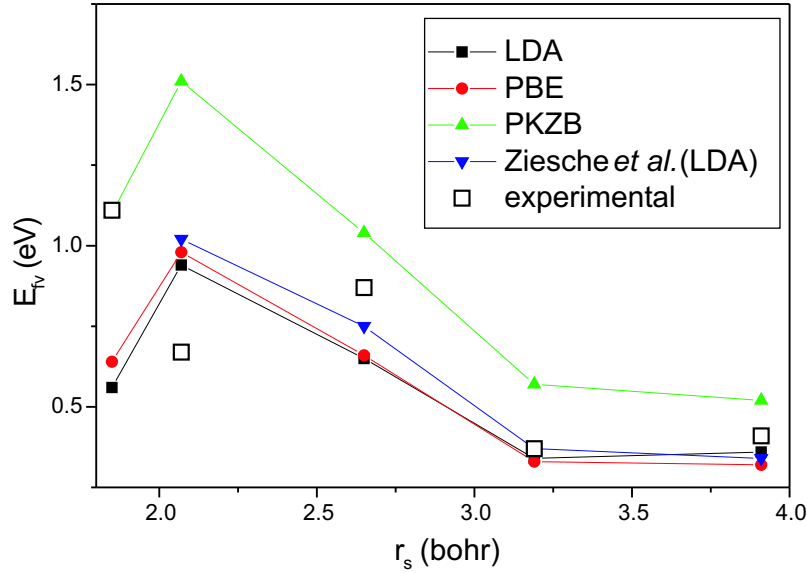


Figura 3.14: Energias de formação de vazios estimadas com base no LDM e estimadas a partir de vazios em esferas de geleia estabilizada, usando vários funcionais de densidade, em comparação com outro resultado teórico (Ziesche *et al.*, [ZPKN93]) e com a experiência (ver tabela 4.12).

das energias de superfície no modelo de geleia. Para isso supomos que a energia de superfície de troca e correlação é praticamente a mesma em geleia e geleia estabilizada sendo facilmente calculável a partir da Eq. (3.33) com os parâmetros da tabela 3.3. Ora, o mesmo pressuposto é válido para as energias de curvatura ([FP92]).

A fórmula de interpolação

$$\gamma = A e^{-r_s B} \quad (3.52)$$

em que os parâmetros  $A$  e  $B$  são determinados por ajuste para cada funcional, permite obter as energias de curvatura para as densidades que nos interessam, nomeadamente as que constam da tabela 3.16. Assim basta adicionar a energia de Hartree à energia de troca e correlação no modelo de geleia estabilizada para obter a energia de superfície neste modelo. A partir daí obtemos os parâmetros de superfície e curvatura necessários para inserir na Eq. (3.44). A figura 3.14 mostra estas estimativas e compara-as com as obtidas pelo método de vazios em esferas de geleia estabilizada.

Ambos os métodos confirmam o padrão de energias para os diversos funcionais. A LDA e a GGA-PBE conduzem a energias de formação de vazios muito próximas enquanto o MetaGGA-PKZB conduz a valores mais elevados. Pelo contrário, o BLYP produz valores baixos.

A comparação com valores experimentais deve ser tomada apenas como indicador da

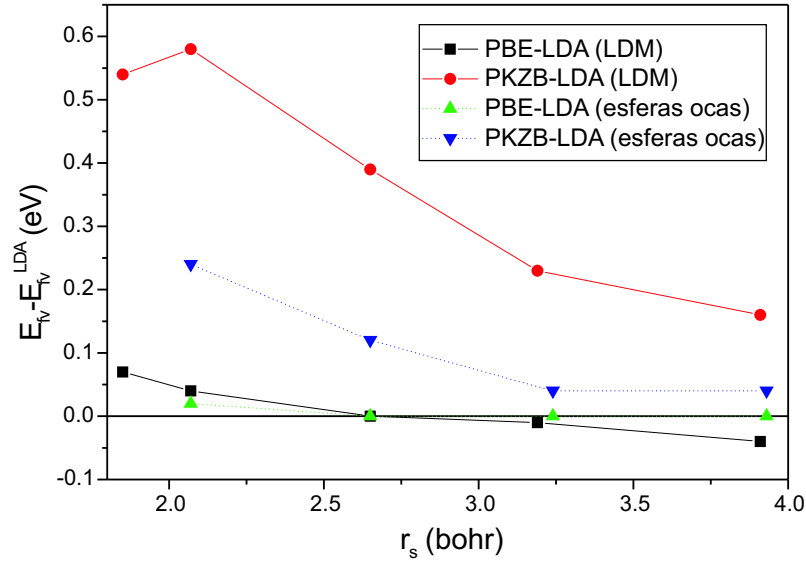


Figura 3.15: Comparação de diferenças em relação à LDA de energias de formação de vazios obtidos com os funcionais PBE e PKZB. Na legenda do gráfico, LDM e esferas ocas indicam energias de formação de vazios com base respectivamente no LDM e nas esferas de geleia com vazios.

qualidade do modelo de geleia estabilizada uma vez que as diferenças de energia entre funcionais são comparáveis às diferenças de energia entre o modelo de geleia estabilizada e o sistema real.

No próximo capítulo vamos apresentar cálculos para sistemas reais, tendo nesse caso mais sentido as comparações com valores experimentais.

A proximidade entre as energias de formação de vazios em LDA e GGA-PBE é grande quer na previsão do LDM quer na previsão com base nas esferas de geleia com vazios. A figura 3.15 revela essas coincidências. Na Meta-GGA-PKZB ambos os métodos indicam uma maior energia de formação de vazios que na LDA e GGA. Porém o LDM prevê uma diferença de energia entre a MGGA-PKZB e a LDA bastante maior.

# Capítulo 4

## Sistemas reais

O sucesso da teoria de funcionais de densidade deve-se sobretudo aos seus excelentes resultados na modelização de sistemas reais. Para uma dada composição química e estrutura, a teoria consegue calcular propriedades físicas e químicas de um modo preciso e a um custo computacional razoável.

No caso de sólidos cristalinos, os cálculos de estrutura electrónica mais simples desprezam as interacções electrão-fonão ao considerarem fixa a estrutura iónica (aproximação de Born-Oppenheimer). No caso de moléculas os modos de vibração podem ser tratados separadamente da estrutura electrónica.

Diversas técnicas *ab-initio* têm sido desenvolvidas a partir deste pressuposto. Normalmente, as funções de onda de partícula única constroem-se a partir de combinações lineares de funções de base,  $\phi_j(\vec{r})$ :

$$\psi(\vec{r}) = \sum_j c_j \phi_j(\vec{r}), \quad (4.1)$$

sendo os coeficientes  $c_j$  determinados por um princípio variacional.

Quando se trata de sistemas periódicos, deve respeitar-se o teorema de Bloch [Blo28]:

$$\psi(\vec{r} + \vec{T}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{T}} \psi(\vec{r}), \quad (4.2)$$

onde  $\vec{T}$  é um vector de translação na rede. Este teorema implica que as funções de base sejam funções de Bloch, isto é, que obedeçam a (4.2). Basicamente dois tipos de funções de base são mais utilizados:

a) Funções localizadas, as chamadas orbitais atómicas (*Atomic Orbitals*, AO). As orbitais atómicas podem ser combinadas para formar uma função de Bloch, que tem a forma

$$\phi_j(\vec{r}) = \sum_{\vec{T}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{T}} \varphi(\vec{r} - \vec{A}_j - \vec{T}), \quad (4.3)$$

em que  $\vec{A}_j$  são as coordenadas do átomo da célula unitária na qual a orbital atómica está centrada. As funções  $\varphi$  mais adaptadas à resolução de problemas atomísticos são do tipo gaussiano ou de Slater.

b) Ondas planas (*Plane Waves*, PW):

$$\phi_j(\vec{r}) = e^{i\vec{r} \cdot (\vec{k} + \vec{G}_j)}, \quad (4.4)$$

que são funções de Bloch ortogonais. O seu conjunto, definido pelos pontos da rede recíproca  $\vec{G}_j$ , é completo. Qualquer função periódica pode ser expandida em ondas planas com uma precisão arbitrária. Para tal, basta definir uma energia de corte,  $E_c$ , tal que, para cada ponto  $\vec{k}$  da primeira zona de Brillouin, utilizamos apenas as funções que satisfaçam a condição  $|\vec{k} + \vec{G}_j|^2/2 < E_c$ .

Importa considerar algumas diferenças entre estes dois tipos de funções. Assim, as ondas planas são ortogonais mas as orbitais atómicas não o são, pelo que, neste caso, é mais difícil escolher o conjunto mais adequado. O número de orbitais atómicas depende do número de átomos na célula unitária ao passo que, em cálculos de ondas planas, o número destas depende do tamanho da célula unitária. As orbitais atómicas de um determinado sistema não são, em geral, transferíveis para outro. No entanto, podem sempre ser ajustadas. Este problema não se põe para as ondas planas mas, em contrapartida, coloca-se o problema da transferibilidade dos pseudopotenciais usados.

O uso de pseudopotenciais é bastante comum para simplificar os cálculos, sobretudo para sistemas constituídos por átomos mais pesados. De facto, os electrões das camadas internas, que estão fortemente ligados aos núcleos, não contribuem praticamente para as ligações químicas. Os electrões de valência são os principais responsáveis pelas propriedades dos sistemas moleculares ou cristalinos. Assim, o conjunto formado pelo núcleo e electrões de camadas internas exerce uma acção que pode ser descrita por um pseudopotencial sentido pelos electrões de valência.

As primeiras utilizações de pseudopotenciais surgiram com Hellman [Hel35] e Gombás [Gom35] para tratar os electrões de valência de átomos isolados. Porém o seu uso só se tornou generalizado após os trabalhos de Preuss [Pre55], com moléculas, e Phillips e Kleinman [PK59], com sólidos e moléculas. A partir de então apareceram propostas de pseudopotenciais locais, isto é, pseudopotenciais que não dependem do momento angular. O comportamento assintótico, como para qualquer outro tipo de pseudopotencial, é  $Z/r$ , em que  $Z$  é a carga efectiva do caroço (carga do núcleo subtraída da dos electrões internos). Exemplos de pseudopotenciais locais são o de Heine-Abarenkov [HA64, AH65]

e o de Ashcroft [Ash66] (este último, que foi escrito na Eq. (3.13), pode ser considerado um caso particular do primeiro). Surgiram também pseudopotenciais semi-locais como os de Durand-Barthelat [DB75] ou de Hay-Wadt [HW85a, HW85b, HW85c] que são consistentes na forma (isto é, cujas pseudo-orbitais de valência atômicas são idênticas às orbitais de valência a partir de um certo raio), e de Stuttgart [oPFPSvSde] que é consistente na energia (isto é, ajustados a valores de energia observáveis), entre outros. Outros tipos de pseudopotenciais são usados sobretudo com ondas planas, como os de Hamann-Schlüter [HSC79], Troullier-Martins [TM91] e Vanderbilt [Van90].

Usando pseudopotenciais, o cálculo auto-consistente reduz-se ao de um sistema com menos electrões (só com electrões de valência) e, portanto, muito mais simples.

Tradicionalmente, em cálculos de estrutura electrónica molecular, as bases de funções localizadas usadas são de dois tipos: orbitais de tipo Slater (*Slater Type Orbitals*, STO) e de tipo gaussiano (*Gaussian Type Orbitals*, GTO, ou *Gaussian Type Functions*, GTF). Em ambos os casos as funções são o resultado do produto de harmónicos esféricos  $Y_{lm}(\theta, \phi)$  por uma função radial  $R(r)$ . As funções radiais das STO são do tipo  $R(r) = r^{n-1} \exp(-r\zeta)$  enquanto as funções GTO (gaussianas primitivas) são do tipo  $R(r) = r^{n-1} \exp(-\alpha r^2)$ , com  $\alpha$  a determinar. Apesar de as STO descreverem melhor a função de onda junto ao núcleo atómico, elas são muitas vezes preteridas relativamente às GTO. Acontece que as GTO simplificam o cálculo das integrações de vários centros, o que diminui o custo computacional. A fim de melhor descrever as funções de onda com GTO, as funções de base são geralmente formadas por combinações lineares:

$$\varphi(r, \theta, \phi) = \sum_j d_j g_j(r, \theta, \phi), \quad (4.5)$$

em que  $g_j(r, \theta, \phi) = r^l Y_{lm}(\theta, \phi) \exp(-\alpha_j r^2)$  são as chamadas gaussianas primitivas. Nestas combinações lineares que se designam por contracções,  $\alpha_j$  e  $d_j$  são, respectivamente, os expoentes e os coeficientes de contracção. As contracções permitem obter orbitais atômicas com uma forma mais próxima da das reais (sobretudo para descrever as densidades próximas dos núcleos) produzindo resultados tão bons quanto os proporcionados pelas orbitais do tipo Slater. Este efeito está descrito na figura 4.1.

Podem ser utilizadas outros tipos de funções de base existindo métodos mistos que resultam da combinação de bases de funções de ondas planas e localizadas como o APW (*Augmented Plane Waves*), OPW (*Optimized Plane Waves*), LAPW (*Linearized Augmented Plane Waves*) e LMTO (*Linearized Muffin-Tin Orbitals*).

As funções mono-electrónicas são geralmente tratadas no espaço recíproco. O cálculo

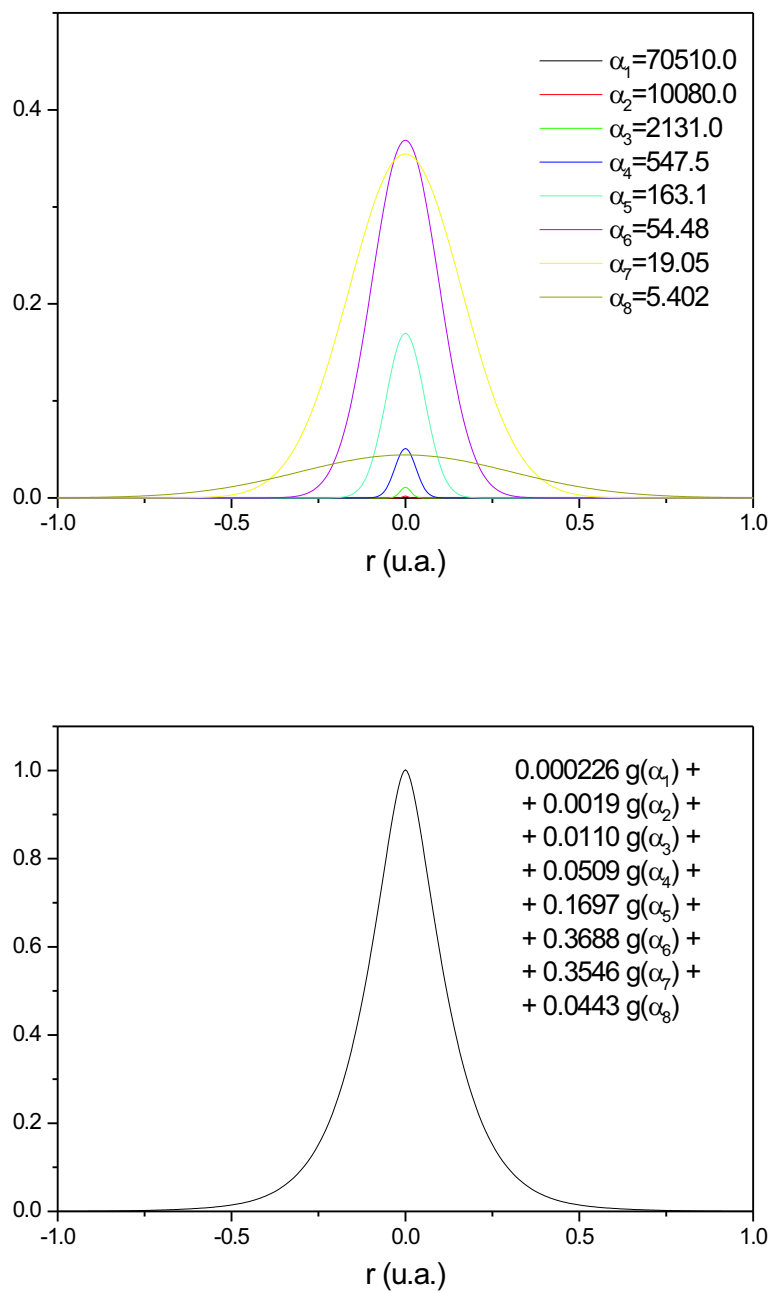


Figura 4.1: O efeito das contracções de GTO. O somatório de várias gaussianas (representadas acima) produz uma função mais abrupta no centro (gráfico inferior). Exemplo de uma orbital  $s$  para o alumínio retirado de uma base 85-11G.



auto-consistente é facilitado com a selecção de apenas alguns pontos deste espaço, seguindo a sugestão de Monkhorst e Pack [MP76]. Certas propriedades de simetria são também aproveitadas para simplificar o cálculo de integrais.

Outros processos de cálculo da função de onda e da densidade electrónica podem ser utilizados tais como cálculos directos no espaço real. O método por nós utilizado no cálculo de agregados de geleia (ver capítulo 3) é exemplo desse procedimento mas também existem códigos de espaço real para sistemas atomísticos [RAB<sup>+</sup>96, MCBR03].

## 4.1 O código CRYSTAL98

Para realizar os cálculos de sistemas reais escolhemos pela sua flexibilidade o programa CRYSTAL98 [SDR<sup>+</sup>98]. Este código permite efectuar cálculos de sistemas periódicos tanto tridimensionais como bidimensionais e ainda de agregados de átomos. Utiliza para bases de funções localizadas (orbitais atómicas, AO) combinações lineares de funções de tipo gaussiano (*Gaussian Type Functions*, GTF) cujos expoentes e coeficientes podem ser introduzidos à partida ou, em alternativa, bases de dados dos conjuntos padrão de Pople *et al.* STO-nG [HSP69, HDSP70] ou GTO, 6-21G ou 3-21G [BPH80, GBP<sup>+</sup>82]. São usadas funções *s*, *p* (em *x*, *y* e *z*) e *d* (em  $2z^2 - x^2 - y^2$ , *xy*, *yz*,  $x^2 - y^2$ , *xy*). É possível partilhar os mesmos expoentes e coeficientes de contracção nas orbitais *s* e *p* formando orbitais *sp*. Esta partilha tem a vantagem de reduzir o número de orbitais atómicas envolvidas no cálculo, reduzindo assim o tempo computacional.

A primeira fase de cálculo de energias de qualquer sistema usando o código CRYSTAL98 consiste em encontrar as bases de funções gaussianas (orbitais atómicas) mais adequadas para cada caso. Esta optimização das orbitais obedece a um princípio variacional: a energia total é minimizada modificando os expoentes e coeficientes de contracção.

Há vários métodos de optimização, estando muitos deles adaptados a problemas de configurações estruturais [MCPDCAJ92]. Contudo, o método de optimização que utilizámos foi o da pesquisa directa de padrão (*Pattern Direct Search*, PDS) [Tor89]. Este método procura o mínimo absoluto de uma função (neste caso a energia do sistema) em função das coordenadas, que aqui serão os expoentes e coeficientes de contracção das gaussianas escolhidas. A escolha dos pontos de pesquisa é feita inicialmente dentro de um padrão (rede de pontos). Ao contrário dos métodos de pesquisa de mínimos que envolvem gradientes de funções, não há aqui o risco da pesquisa cair fora de um domínio ou de se encontrar um falso mínimo. A vantagem é que obtemos sempre um

mínimo e provavelmente o mínimo mais profundo. Este método também é eficaz quando a função a minimizar tem um comportamento muito irregular (isto é, uma variação quase aleatória) ou quando haja zonas proibidas. Neste processo de optimização condicionamos a pesquisa a expoentes superiores a 0,06 (em sistemas periódicos) e rejeitamos os casos de dependência linear entre as funções de Bloch. Em geral existe dependência linear quando a relação entre expoentes de gaussianas do mesmo tipo é inferior a 2, o que origina valores próprios negativos da matriz de sobreposição na zona de Brillouin irreductível.

## 4.2 Cálculo de propriedades de metais simples

Têm sido publicados diversos cálculos *ab initio* de propriedades estruturais de metais simples. Recorreu-se para isso a diferentes métodos: ondas planas [KLK98, CLC83, WC88, LC81, DC86], ondas planas aumentadas e linearizadas (*Linearized Augmented Plane Waves*, LAPW) [KPB99], ou gaussianas (GTO) [JLH88, BPCM98, DPRR82, BT96]. Os nossos cálculos, que utilizam gaussianas, serão comparados com outros cálculos na LDA, e, por vezes, na GGA ou na Meta-GGA.

Para os metais simples em estudo (Li, Be, Na, Mg e Al) partimos de bases de funções já estabelecidas. As orbitais mais internas podem considerar-se quase imutáveis relativamente à variação do ambiente químico. Assim, optimizamos as bases gaussianas correspondentes às orbitais mais externas mantendo as orbitais atómicas internas com um elevado grau de contracção. Uma das grandes dificuldades na utilização de gaussianas para cálculos de estrutura electrónica em metais é a necessidade de utilizar gaussianas bastante difusas (isto é, com expoentes pequenos). Como os electrões de valência estão bastante deslocalizados na rede cristalina é necessário utilizar este tipo de gaussianas para descrever o grande espalhamento da densidade electrónica. Mas a utilização de gaussianas demasiado difusas coloca problemas de cálculo numérico, podendo mesmo conduzir a catástrofes numéricas. Além disso, a diminuição dos expoentes das gaussianas leva ao aumento exagerado do número de integrais de dois centros que se têm de calcular.

Também os cálculos de estrutura electrónica apresentam muitas vezes dificuldades de convergência. A fim de acelerar e estabilizar estes cálculos recorre-se à técnica de difusão (espalhamento) da densidade electrónica na superfície de Fermi. Em vez de se usar uma ocupação de estados descrita por uma função de Heaviside  $f(k) = \theta(\epsilon_F - \epsilon(k))$  (com  $\epsilon_F$  a energia de Fermi) utiliza-se uma distribuição de Fermi

$$f_j = \left[ 1 + e^{(\epsilon_j - \epsilon_F)/k_B T} \right]^{-1}. \quad (4.6)$$

Tabela 4.1: Bases iniciais e expoentes das GTOs reotimizadas ou adicionadas.

	Li	Be	Na	Mg	Al
GTO inicial	6-21G <sup>1</sup>	5-111G <sup>2</sup>	8-511G <sup>3</sup>	8-61G <sup>4</sup>	8-511G <sup>5</sup>
expoentes das GTOs externas					
sp	0,08048	0,16545	0,08344	0,11862	0,10485
sp	2,25744	1,08480	0,47881		0,51623
sp		2,98510	2,63086		3,94176
d	0,26966		0,12833	0,18020	0,44375

<sup>1</sup>Bases de Pople incluídas no CRYSTAL98 [SDR<sup>+</sup>98].

<sup>2</sup>[DPRR82]

<sup>3</sup>[PZD<sup>+</sup>95]

<sup>4</sup>[CDPR86]

<sup>5</sup>[CVDC94]

No nosso caso utilizámos um valor de  $k_B T$  entre 0,01 e 0,02 hartree.

Para o lítio, começámos com uma base padrão 6-31G de Pople *et al.* [HRvRSP86]. Esta base está incluída no programa CRYSTAL98. Para os outros metais (Be, Na, Mg e Al) começámos com bases desenvolvidas para os respectivos átomos em compostos iónicos [DPRR82, PZD<sup>+</sup>95, CDPR86, CVDC94]. A optimização subsequente das orbitais externas previamente existentes ou adicionadas foi efectuada para a estrutura convencional de equilíbrio de cada metal: bcc para o lítio e sódio, fcc para o alumínio e hcp para o berílio e magnésio. A rede escolhida para os cálculos do lítio e sódio foi bcc porque esta é simples e a mais estável à temperatura ambiente. Só para temperaturas muito baixas esses metais aparecem numa estrutura hexagonal 9R [BDKT99], sendo a diferença energética marginal. A tabela 4.1 indica os expoentes encontrados para cada metal.

Para o lítio, sódio e alumínio foi adicionada uma orbital  $d$  à base de funções uma vez que ela influencia significativamente os resultados. Por exemplo, as contribuições das orbitais  $sp$  e  $d$  adicionadas às bases iniciais afectam a previsão da fase mais estável, particularmente no caso do lítio, como mostra a figura 4.2. A inclusão de mais orbitais  $sp$  ou  $d$  torna-se, no entanto, pouco vantajosa na medida em que o tempo de cálculo aumenta desnecessariamente sem que haja uma alteração significativa dos resultados.

As energias para os diferentes funcionais foram obtidas *a posteriori* a partir um cálculo LDA. O processo é em tudo idêntico ao utilizado para o cálculo de energias no modelo de geleia [APF02], não se esperando, tal como aí, diferenças significativas entre processos *a priori* e *a posteriori*. Escolheu-se a parametrização de Perdew-Wang 92 [PW92]

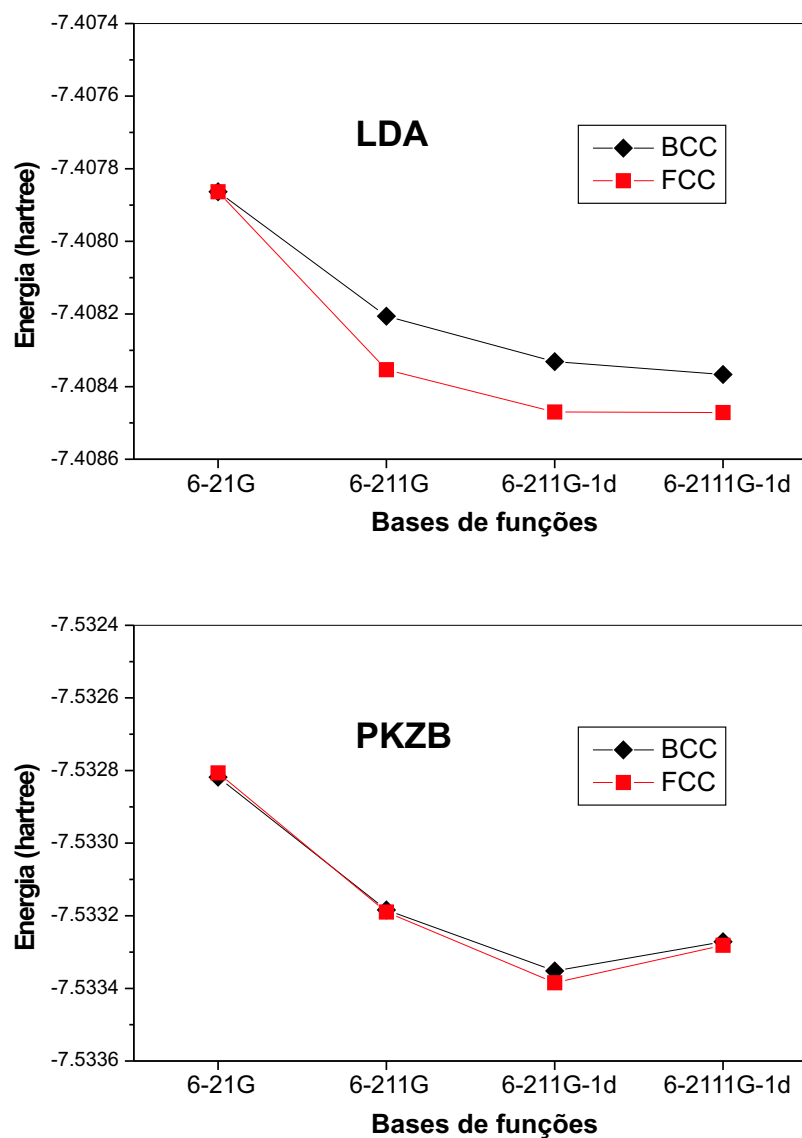


Figura 4.2: Influência das bases de funções gaussianas na previsão da estrutura mais estável do Li. Para o funcional PKZB a diferença de energias entre as estruturas fcc e bcc é bastante pequena, sendo independente das bases. Porém, a rede fcc aparece mais estável se for adicionada uma orbital  $d$ .

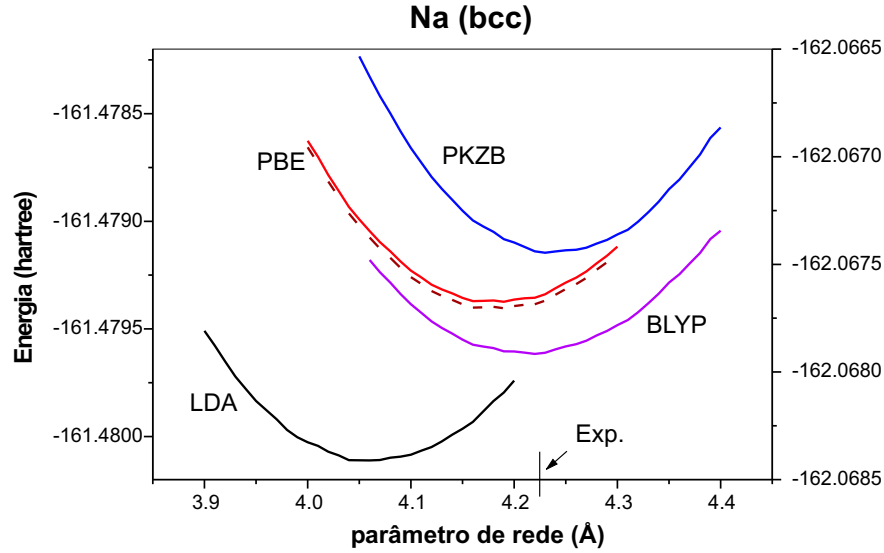


Figura 4.3: Energia do sódio em função do parâmetro de rede. A linha a tracejado mostra o resultado de um cálculo PBE auto-consistente. Todas as linhas a cheio resultam de cálculos usando a densidade de LDA. As escalas verticais estão correctas para o LDA e PKZB (à esquerda e à direita respectivamente) ao passo que as curvas dos outros funcionais foram deslocadas a fim de se enquadrarem no mesmo gráfico. O parâmetro de rede experimental está indicado por Exp.

para a energia de correlação e o respectivo potencial. Desta forma, os cálculos iniciais auto-consistentes das equações de Kohn-Sham usaram a energia e o potencial de troca e correlação da LDA. Com base na densidade assim obtida e no respectivo gradiente foram calculadas as energias de troca e correlação dos vários funcionais na GGA. Além da densidade de energia cinética também se procedeu ao cálculo da energia de troca e correlação na Meta-GGA. A substituição destas energias de troca e correlação pelas respectivas energias na LDA permite obter as energias totais correspondente a estes funcionais num cálculo *a posteriori* [FZ91].

As energias de coesão calculadas em função do parâmetro de rede permitem calcular o parâmetro de equilíbrio e o módulo de compressão. A figura 4.3 exemplifica as diferenças estruturais previstas pelos vários funcionais. Podemos reparar, tal como previsto, que o resultado de um cálculo auto-consistente GGA é praticamente idêntico ao cálculo *a posteriori*. O mesmo deve acontecer para outros funcionais da GGA ou funcionais mais sofisticados como os de Meta-GGA.

O cálculo auto-consistente é efectuado no espaço recíproco utilizando apenas pontos especiais da primeira zona de Brillouin obtidos pelo método de Monkhorst e Pack [MP76]. Em todo o caso foi verificada a convergência dos resultados relativamente ao número de

pontos  $k$  utilizados. Assim, para o lítio, sódio e alumínio (em estruturas bcc e fcc), 145 pontos especiais revelaram-se suficientes, enquanto para o berílio e o magnésio (estruturas hcp) foram necessários 192 pontos.

Os resultados para os parâmetros de rede encontram-se na tabela 4.2.

Desta tabela podemos ver que os nossos resultados para LDA, PBE e BLYP concordam em geral com os publicados por outros autores. Confirma-se o facto já anteriormente observado de que a LDA prevê comprimentos de ligação mais curtos do que a GGA. Os nossos resultados de Meta-GGA mostram melhorias dos valores para o lítio e sódio, embora relativamente a este último elemento exista uma certa discrepância com os resultados de [KPB99], que se baseia numa técnica diferente. Para o alumínio o parâmetro de rede da Meta-GGA apenas fica ligeiramente abaixo do de GGA-PBE e do valor experimental. Os valores calculados da razão  $c/a$  no berílio e no magnésio são todos praticamente independentes do funcional usado estando bastante próximos do valor experimental.

Alguns estudos envolvendo o funcional da Meta-GGA [AES00] para outros sistemas, nomeadamente moléculas, apontam para uma sobre-estimativa do comprimento de ligação.

A partir das curvas de energia de coesão em função do parâmetro de rede extraímos os módulos de compressão. No caso das estruturas cúbicas efectuámos um ajuste a uma série de Taylor em torno dos parâmetros de rede de equilíbrio. Para as estruturas hcp ajustámos a equação de estado de Murnaghan [Mur44]. Outras equações de estado têm sido propostas, nomeadamente uma equação de estado baseada no modelo de geleia [APB<sup>+</sup>01]. No entanto, para efeitos de extracção do módulo de compressão, os resultados são semelhantes, uma vez que dispomos de um grande número de pontos junto da posição de equilíbrio. Assim, foi verificada a invariância do módulo de compressão com o número de pontos em torno da posição de equilíbrio. Os resultados encontram-se na tabela 4.3. Observa-se que os vários valores dos módulos de compressão estão de algum modo dispersos quer nos diversos cálculos quer experimentalmente. No entanto, verifica-se que persiste uma tendência para os valores de LDA ficarem acima dos de GGA-PBE. A Meta-GGA apenas melhora o resultado relativamente ao lítio, sendo o de PBE melhor para o sódio e alumínio. O resultado do GGA-BLYP é o que fica mais próximo do valor experimental para o berílio e magnésio.

A tabela 4.4 apresenta as diferenças de estabilidade das estruturas cúbicas. Qualquer um dos funcionais prevê correctamente a maior estabilidade da estrutura fcc a baixa temperatura, excepto para o PKZB no caso do sódio. No entanto, estas diferenças energéticas

Tabela 4.2: Parâmetros de rede calculados (em Angstroms), em comparação com cálculos de outros autores e valores experimentais.

		Nossos resultados				Outros resultados				Exp.
		LDA	PBE	PKZB	BLYP	LDA	PBE	PKZB	BLYP	
Li										
bcc	<i>a</i>	3,37	3,45	3,52	3,42	3,41 <sup>1</sup> , 3,35 <sup>3</sup>	3,47 <sup>1</sup> , 3,42 <sup>3</sup>		3,47 <sup>1</sup>	3,48 <sup>1</sup> , 3,49 <sup>3</sup>
fcc	<i>a</i>	4,26	4,32	4,45	4,32	4,22 <sup>3</sup>	4,31 <sup>3</sup>			
Be										
hcp	<i>a</i>	2,22	2,25	2,28	2,25	2,25 <sup>5</sup>				2,29 <sup>5</sup>
	<i>c</i>	3,52	3,56	3,61	3,56	3,57 <sup>5</sup>				3,58 <sup>5</sup>
	<i>c/a</i>	1,58	1,58	1,58	1,58	1,59 <sup>5</sup>				1,57 <sup>5</sup>
Na										
bcc	<i>a</i>	4,06	4,19	4,23	4,22	4,05 <sup>1</sup> , <sup>3</sup> , <sup>4</sup>	4,20 <sup>14</sup> , 4,19 <sup>3</sup>	4,32 <sup>4</sup>	4,22 <sup>1</sup> , 4,22 <sup>4</sup>	4,22 <sup>1</sup> , 4,23 <sup>34</sup>
fcc	<i>a</i>	5,13	5,26	5,34	5,33	5,11 <sup>3</sup>	5,29 <sup>3</sup>			
Mg										
hcp	<i>a</i>	3,12	3,19	3,18	3,21	3,18 <sup>6</sup> , 3,13 <sup>7</sup>				3,21 <sup>6</sup>
	<i>c</i>	5,05	5,15	5,14	5,23	5,16 <sup>6</sup> , 5,00 <sup>7</sup>				5,21 <sup>6</sup>
	<i>c/a</i>	1,62	1,62	1,61	1,63	1,62 <sup>6</sup> , 1,60 <sup>7</sup>				1,62 <sup>6</sup>
Al										
bcc	<i>a</i>	3,16	3,23	3,19	3,30	3,22 <sup>2</sup>				
fcc	<i>a</i>	3,97	4,01	3,99	4,07	4,02 <sup>2</sup> , 3,98 <sup>4</sup>	4,04 <sup>3</sup>	4,02 <sup>4</sup>	4,10 <sup>4</sup>	4,02 <sup>2</sup> , 4,05 <sup>4</sup>

<sup>1</sup>LCGTO [JLH88]. <sup>4</sup>LAPW [KPB99]. <sup>7</sup>LCGTO [BPCM98].

<sup>2</sup>LCGTO [BT96]. <sup>5</sup>PW [CLC83].

<sup>3</sup>PW [KLK98]. <sup>6</sup>PW [WC88].

Tabela 4.3: Módulos de compressão (em GPa) calculados, em comparação com outros resultados e com valores experimentais.

		Nossos resultados				Outros resultados				
		LDA	PBE	PKZB	BLYP	LDA	PBE	PKZB	BLYP	Exp.
Li	bcc	15,1	14,3	14,0	14,1	14,6 <sup>1</sup> , 14,9 <sup>6</sup>	14,5 <sup>1</sup> , 13,5 <sup>6</sup>		13,8 <sup>1</sup>	13,0 <sup>1</sup> , 11,8 <sup>1</sup>
Be	hcp	133,6	129,2	127,8	124,0	131 <sup>3</sup>				127 <sup>3</sup>
Na	bcc	9,7	8,3	11,9	9,1	9,1 <sup>16</sup> , 9,2 <sup>5</sup>	6,8 <sup>1</sup> , 7,6 <sup>5</sup> , 7,7 <sup>6</sup>	7,0 <sup>5</sup>	5,9 <sup>1</sup> , 7,1 <sup>5</sup>	6,2 <sup>1</sup> , 6,9 <sup>5</sup>
Mg	hcp	43,2	41,6	52,1	41,1	44,92 <sup>4</sup>				36,9 <sup>4</sup>
Al	fcc	93,5	86,7	103,9	70,2	79,7 <sup>2</sup> , 84,0 <sup>5</sup>	77,3 <sup>5</sup>	90,5 <sup>5</sup>	58,6 <sup>5</sup>	72,7 <sup>2</sup> , 77,3 <sup>5</sup>

<sup>1</sup>LCGTO [JLH88]. <sup>4</sup>LCGTO [BPCM98].<sup>2</sup>LCGTO [BT96]. <sup>5</sup>LAPW [KPB99].<sup>3</sup>PW [CLC83]. <sup>6</sup>PW [KLK98].



Tabela 4.4: Diferenças de energia (em mhartree) entre as redes bcc e fcc para três metais simples usando vários funcionais de densidade.

	LDA	PBE	PKZB	BLYP
Li	0,14	0,05	0,03	0,05
Na	0,14	0,06	-0,08	0,16
Al	4,28	4,04	4,61	3,76

são muito pequenas, o que deixa margem para alguma incerteza na estabilidade estrutural.

### 4.3 Energias de superfície de metais simples

A energia de superfície já foi descrita na secção 3.1 do capítulo anterior quando foi tratada no quadro do modelo de geleia. A respectiva definição mantém-se no caso de metais reais. No entanto, devido à natureza atômística de um metal real, a energia de superfície varia agora com o plano de clivagem.

O cálculo da energia de superfície de um certo material pode ser efectuado de várias maneiras. Num modelo atômístico a sua extracção a partir de uma série de fatias de material com diferentes espessuras é mais fácil do que a partir de um sistema semi-infinito. Uma vez que é impraticável o cálculo de fatias muito espessas, é necessário extrapolar para o sistema semi-infinito a partir de fatias finas. O principal problema deste método é a presença de efeitos quânticos de tamanho (*Quantum Size Effects*, QSE), que se traduzem em oscilações de energia em função da espessura da fatia de material. A amplitude das oscilações tende para zero para fatias muito largas, mas as oscilações persistem sem atenuação perceptível [Boe96] para as fatias calculáveis (as fatias finas), o que coloca sérios problemas quanto à precisão da energia de superfície.

A energia de uma fatia com  $N$  camadas pode ser escrita como a soma de um termo de volume, que é proporcional ao volume  $V$ , com um termo de superfície, que é proporcional à área exposta  $S$ . Assim:

$$E_{\text{slab}} = \epsilon_{\text{bulk}} V + 2\sigma S, \quad (4.7)$$

em que  $\epsilon_{\text{bulk}}$  é a densidade de energia do sistema infinito do cristal e  $\sigma$  a energia de superfície. O factor 2 relaciona-se com o facto da lâmina ter dois lados expostos. Daqui obtemos

$$\sigma = \frac{1}{2S} (E_{\text{slab}} - \epsilon_{\text{bulk}} V) . \quad (4.8)$$

A energia de superfície é pequena comparada com os dois termos a partir dos quais é calculada, sendo portanto numericamente sensível à precisão destes.

Na verdade, o segundo membro da Eq. (4.8) diverge linearmente, na prática, com o número de camadas da fatia [Boe94]. Este problema tem a ver com o facto de se calcular separadamente a densidade de energia do sistema infinito  $\epsilon_{\text{bulk}}$ . Deste modo o termo de energia de sistema infinito não é cancelado exactamente pelo correspondente termo de energia do material com igual tamanho.

A fim de evitar o cálculo independente da energia de interior, têm sido propostos vários métodos para extrair a energia de superfície a partir de energias de fatias finas de material [Boe94, FM96, BSB<sup>+</sup>98, FM98]. O método mais utilizado é o ajuste de uma série de energias correspondente a fatias com várias espessuras. Mas também é possível tomar a diferença de energia entre duas fatias.

No segundo caso, a energia do sistema infinito é aproximada [Boe94] pela diferença de energia de duas fatias, seja por exemplo de uma com  $N$  outra com  $N+1$  camadas. Nesta designada "aproximação de energia incremental" encontramos primeiro uma aproximação para a densidade de energia do sistema infinito.

$$\frac{E_{\text{slab}}(N+1)}{S} - \frac{E_{\text{slab}}(N)}{S} = d \epsilon_{\text{bulk}}^*, \quad (4.9)$$

onde  $d$  é a espessura de uma camada. Reescrevemos (4.8) para uma fatia com  $N+1$  camadas e, tomando  $\epsilon_{\text{bulk}}$  por  $\epsilon_{\text{bulk}}^*$ , resulta

$$\sigma = \frac{1}{2} \left[ \frac{E_{\text{slab}}(N+1)}{S} - \epsilon_{\text{bulk}}^* (N+1) d \right]. \quad (4.10)$$

Combinando (4.10) e (4.9), a energia de superfície vem

$$\sigma = \frac{1}{2S} [-N E_{\text{slab}}(N+1) + (N+1) E_{\text{slab}}(N)], \quad (4.11)$$

uma fórmula que pode ser facilmente usada uma vez que só requer a energia de duas fatias. Devido às oscilações quânticas que persistem mesmo para fatias com muitas camadas os resultados serão relativamente pouco estáveis ao variar as espessuras.

O método de ajuste a várias fatias é mais estável. Considerando uma fatia de  $N$  camadas, a Eq. (4.7) pode ser escrita

$$\frac{E_{\text{slab}}(N)}{S} = \epsilon_{\text{bulk}} d N + 2\sigma. \quad (4.12)$$

A partir de uma série de fatias com diferentes números de camadas  $N$ , é possível ajustar, por regressão linear, os parâmetros  $\epsilon_{\text{bulk}}$  e  $\sigma$ . Repare-se que este método de ajuste linear se reduz ao método de energia incremental no caso de duas fatias.

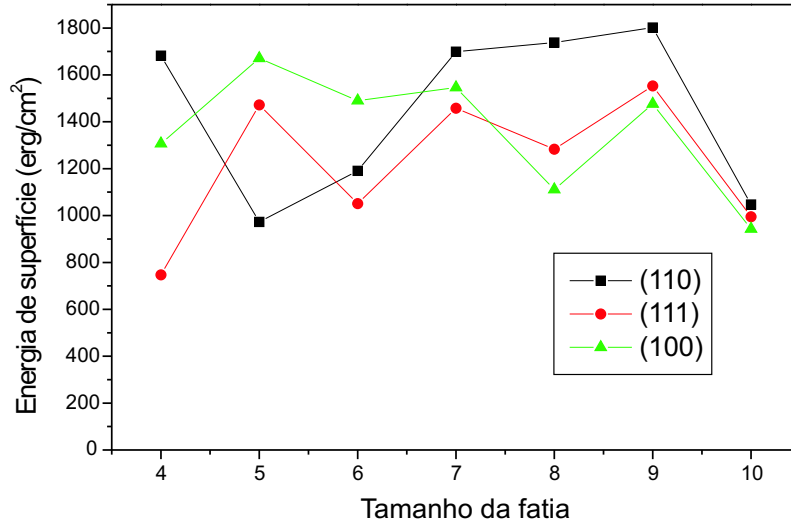


Figura 4.4: Dependência da energia de superfície de várias faces do alumínio relativamente ao número de camadas da fatia usando o método incremental. As energias das fatias foram calculadas usando o código CRYSTAL98 na LDA, considerando todos os electrões.

#### 4.3.1 Comparação de métodos

As diferenças de estabilidade entre os dois métodos estão exemplificadas nas figuras 4.4 e 4.5 para o caso de fatias de alumínio. A figura 4.4 mostra a variação da energia de superfície extraída pelo método incremental. A energia de superfície no método incremental depende fortemente das fatias utilizadas. Por outro lado, a figura 4.5 representa a variação da energia de superfície extraída pelo método de ajuste conforme o número de fatias utilizadas. Aqui os resultados convergem e podemos mesmo estimar uma incerteza de cerca de 5% na energia de superfície ao tomar 10 fatias no ajuste. Comparando as figuras 4.4 e 4.5 concluímos que o método de ajuste proporciona energias de superfície em geral mais baixas do que as obtidas pelo método incremental [FAH03].

Com o intuito de estabelecer valores de referência, Vitos *et al.* [VRSK98] calcularam energias de superfície pelo método da densidade de carga total, FCD (*full charge-density*). Este método deriva do método LMTO (*Linear Muffin-Tin Orbital*) tendo sido adaptado ao sistema semi-infinito (não requer, portanto, o uso de fatias).

São também possíveis cálculos de energias de superfície por métodos perturbativos. Correções de primeira ordem do modelo de geleia são bem conhecidas [LK70]. Para o caso do alumínio estas são suficientemente elevadas para tornar a energia de superfície sempre positiva. Os cálculos de segunda ordem são mais escassos [Hen02, RD81]. Num tratamento perturbativo, a densidade electrónica de uma fatia muda devido à resposta

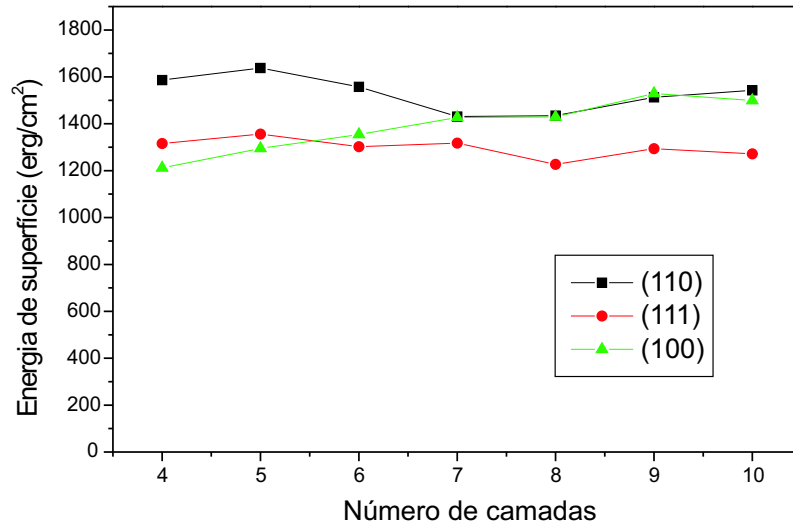


Figura 4.5: Dependência da energia de superfície para várias faces do alumínio na LDA com o número de fatias consideradas. As fatias usadas no ajuste são sempre as de maior espessura, indo de 11- $N$  até 10 camadas. As energias das fatias foram calculadas tomando todos os electrões com o código CRYSTAL98.

linear relativamente à diferença entre o pseudopotencial iónico e o potencial de geleia (ver Eq. (3.18)). Pormenores destes cálculos podem ser encontrados em [Hen02].

A figura 4.5 permite comparar energias de superfície do alumínio obtidas por cálculos perturbativos e cálculos não perturbativos em diversos métodos, incluindo os cálculos descritos acima envolvendo todos os electrões. Os resultados dos nossos cálculos estão bastante próximos dos valores publicados por Vitos *et al.* [VRSK98]. Os valores experimentais 1143 [TM77] e 1169 erg/cm<sup>2</sup> [Waw75] estão, no entanto, algo abaixo destes e mais próximos dos resultados de um cálculo perturbativo. A comparação com os valores experimentais deve ser feita com algum cuidado. Com efeito, os valores experimentais obtidos para faces indiferenciadas não são muito fiáveis: provêm de medidas da tensão superficial que são extrapoladas para a temperatura zero [TM77] ou de medidas das constantes elásticas e do módulo de compressão [Waw75]. Estes métodos experimentais não permitem discriminar os valores relativos aos vários planos de superfície expostos. Assim, devemos conferir maior relevância à comparação das energias de superfície com os resultados de cálculos *ab-initio*.

Não foram consideradas relaxações dos planos iónicos já que estas são pouco importantes. De acordo com Ho e Bohnen [HB85], o efeito da relaxação de multicamadas na energia de superfície no alumínio é inferior a 2%.

Agora, mais confiantes no método de ajuste para calcular energias de superfície para

Tabela 4.5: Comparação de energias de superfície na LDA para as faces do alumínio mais compactas com o parâmetro de rede experimental de 4,05 Å. AE – i indica o cálculo com todos os electrões (*all-electron*) usando o código CRYSTAL98 e o método incremental (6 e 7 camadas). AE – f refere-se ao mesmo tipo de cálculo mas efectuado com ajuste a uma série de fatias (de 1 a 10 camadas). HA significa resultados perturbativos de segunda ordem usando o pseudopotencial de Heine–Abarenkov [HA64, AH65] e o método incremental (fatias de 6 e 7 camadas). RD é o resultado perturbativo de segunda ordem de Rose e Dobson [RD81] para uma superfície de geleia semi-infinita usando o pseudopotencial de Ashcroft [Ash66]. FCD refere-se ao resultado de densidade de carga total (*full charge-density*), tendo nós adicionado a estimativa das diferenças entre o PBE e LDA aos resultados FCD de Vitos *et al.* [VRSK98]. PW refere-se ao cálculo de ondas planas usando pseudopotenciais de Hamann-Schlüter [HB85, BH88, SBH95]. Os valores experimentais foram retirados de [TM77, Waw75] (os métodos experimentais não permitem discriminar as faces expostas). As energias estão todas em erg/cm<sup>2</sup>.

	Nossos resultados		Outros resultados				
Face	Não-perturbativo		Perturbativo		Não-perturbativo		Valores
	AE-i	AE-f	HA	RD	FCD	PW	experimentais
(111)	1458	1272	865	1065	1368	939	1143, 1169
(100)	1546	1499	925	1160	1520	1081	
(110)	1699	1543	1549	1700	1459	1090	

Tabela 4.6: Bases de funções usadas nos cálculos com o pseudopotencial de Durand-Barthelat.

Metal	Be	Al	Mg	Li	Na
base	111G	11(d1)G	11(d1)G	11(d1)G	111(d1)G

outros metais simples, pretendemos sistematizar os valores de energia de superfície para várias densidades electrónicas e comparar os resultados dos diferentes funcionais de troca e correlação.

### 4.3.2 Resultados de energias de superfície

Com o código CRYSTAL98 efectuámos cálculos de energias de fatias com 1 a 10 camadas atómicas para vários metais simples. Utilizámos tanto um processo com todos os electrões (*all-electron*) e o potencial de Coulomb como um processo com electrões de valência e pseudopotenciais, usando em ambos os casos gaussianas como funções de base. Como já foi dito, os pseudopotenciais oferecem a vantagem de se lidar com menos electrões, reduzindo assim a escala de energia. Utilizou-se o pseudopotencial de Durand-Barthelat [DB75] por ele estar incorporado no código.

No caso dos cálculos com todos os electrões, os expoentes das funções gaussianas pertencentes às bases usadas antes em cálculos de propriedades estruturais (ver tabela 4.6 e também [AFC03]), que correspondem às camadas mais exteriores dos átomos, foram reoptimizados para fatias de três camadas. A escolha de fatias deste tamanho levou em conta o compromisso entre rapidez de cálculo (quanto menor for o número de camadas mais fácil será a optimização) e a aproximação à superfície semi-infinita (quanto maior for o número de camadas mais perto se estará desta situação). Além disso, uma fatia intermédia é a que melhor representa o conjunto das fatias de várias espessuras (de 1 a 10 camadas).

Para o sódio foi adicionada uma orbital  $d$  ao conjunto de funções de base a fim de melhorar a energia de superfície.

No cálculo com pseudopotenciais tivemos que construir novas funções de base. Foram usadas gaussianas totalmente não contraídas. O conjunto de funções de base está indicado na tabela 4.6. As optimizações dos expoentes foram efectuadas para fatias de três camadas como no caso de todos os electrões. Foi verificada a convergência da energia de superfície relativamente ao número de pontos  $k$  especiais de Monkhorst-Pack na zona

de Brillouin irreductível. Assim, foi usado um factor de redução (*shrinking factor*) de 16 na rede de Monkhorst-Pack nas direcções paralelas ao plano da superfície. Para o mesmo factor de redução o número de pontos  $k$  usados depende da estrutura e superfície considerada. Finalmente, para melhorar o processo iterativo de cálculo das energias das fatias, foi usada a técnica, já referida na secção 4.2, de difusão da densidade electrónica na superfície de Fermi (em todos os casos foi usada a temperatura de 0,001 hartree).

Os resultados obtidos para as energias de superfície e para os diversos funcionais usando o método de ajuste linear estão apresentados na tabela 4.7.

Os valores da LDA e PBE foram obtidos de uma forma totalmente auto-consistente ao passo que os valores de PKZB e BLYP se basearam na densidade de PBE. Para facilitar a comparação utilizámos as mesmas constantes de rede que as apresentadas no trabalho de Vitos *et al.* [VRSK98] para PBE.

Dada a incerteza associada ao método de ajuste por nós usado, podemos afirmar que os nossos resultados para PBE concordam com os de Vitos *et al.*. Também os resultados de LDA, nomeadamente os obtidos com pseudopotenciais, concordam em geral com os reportados por outros autores [Fei92, YL89, SBH95, WFA94, KSLM96]. Note-se que os nossos valores da LDA são sempre maiores que os da PBE, em concordância quer com a previsão do modelo de geleia [KPB99] quer com resultados para metais reais [VRSK98]. O facto de os valores da LDA indicados por vários autores (Tabela 4.7) serem mais baixos do que os valores de PBE referidos em [VRSK98] deve-se ao uso de diferentes métodos e aproximações.

### 4.3.3 Anisotropia de superfície

No que respeita à anisotropia da energia de superfície, obtivemos para PBE a mesma tendência que em [VRSK98] com excepção do alumínio. Usando pseudopotenciais e a LDA, a concordância com a anisotropia encontrada por outros autores já é total. Apenas com base na rugosidade, a anisotropia pode ser prevista para o modelo de geleia. Perdew *et al.* [PWE91] calcularam os factores de rugosidade atómicos para diversas faces e empacotamentos. Podemos comparar a anisotropia teórica baseada nestes factores com os resultados de cálculos de metais reais (tabela 4.9). Para o caso do lítio é evidente um maior desvio relativamente a esta previsão. A ordem de anisotropia é mesmo inversa da esperada, o que já não acontece para o sódio, metal que tem a mesma estrutura.

O facto de, para metais reais, a ordem de anisotropia de superfície não seguir to-

Tabela 4.7: Energias de superfície de metais simples obtidas com o método de ajuste para séries de fatias incluindo 1 a 10 camadas. As nossas energias de fatias foram obtidas com o código CRYSTAL98. A primeira linha de cada face mostra os resultados com todos os electrões (*all-electron*) enquanto a segunda linha mostra os resultados de pseudopotenciais. As constantes de rede estão em Å e as energias em erg/cm<sup>2</sup>. Para as estruturas hcp foi tomada a relação ideal  $c/a = 2/3\sqrt{6}$ .

Metal	Estrutura e constante de rede	superfície	Nosso trabalho				Outros trabalhos		
			LDA	PBE	PKZB	BLYP	LDA	PBE <sup>1</sup>	Experiência
Be	hcp 2,236	(0001)	2273	1973	2061	1406	1924 <sup>4</sup> , 2100 <sup>5</sup>	1834	1628 <sup>2</sup> , 2700 <sup>3</sup>
			2180	1865	2082	1273			
Al	fcc  4,049	(111)	1272	1103	1280	636	1016 <sup>6</sup> , 939 <sup>7</sup>	1199	1143 <sup>2</sup> , 1160 <sup>3</sup>
			1196	1096	1190	663			
		(100)	1499	1326	1527	820	1081 <sup>8</sup>	1347	
			1411	1311	1400	864			
		(110)	1543	1358	1551	829	1090 <sup>9</sup>	1271	
			1436	1330	1413	859			
Mg	hcp 3,196	(0001)	777	682	745	427	641 <sup>10</sup>	792	785 <sup>2</sup> , 760 <sup>3</sup>
			677	630	670	381			
Li	bcc  3,431	(110)	608	561	595	409	545 <sup>11</sup>	556	522 <sup>2</sup> , 525 <sup>3</sup>
			569	542	568	388			
		(100)	565	514	534	383	506 <sup>11</sup>	522	
			511	489	510	354			
		(111)	634	589	604	471	623 <sup>11</sup>	590	
			617	598	612	473			
Na	bcc  4,197	(110)	297	260	291	158		253	261 <sup>2</sup> , 260 <sup>3</sup>
			249	236	241	139			
		(100)	323	280	304	182		264	
			254	245	250	157			
		(111)	359	325	359	217		287	
			304	292	291	202			

<sup>1</sup> [VRSK98]   <sup>3</sup> [dBBM<sup>+</sup>88]   <sup>5</sup> [YL89]   <sup>7</sup> [SBH95]   <sup>9</sup> [HB85]   <sup>11</sup> [KSLM96]

<sup>2</sup> [TM77]   <sup>4</sup> [Fei92]   <sup>6</sup> [Boe96]   <sup>8</sup> [BH88]   <sup>10</sup> [WFA94]



Tabela 4.8: Coeficientes de corrugação atômicos para diversas estruturas e faces expostas.

estrutura	face	factor de corrugação atômico
fcc	(111)	1,150
fcc	(100)	1,220
fcc	(110)	1,377
bcc	(110)	1,164
bcc	(100)	1,327
bcc	(111)	1,547 (1,451 <sup>1</sup> )
fcc	(0001)	1,150

<sup>1</sup>Incluindo a contribuição da segunda camada.

Tabela 4.9: Anisotropias de energias de superfície. LDM indica o valor teórico baseado nos factores de corrugação atômicos. AE e PP referem-se aos cálculos com o CRYSTAL98 respectivamente com todos os electrões (*all-electron*) e com pseudopotenciais. RD significa Rose-Dobson [RD81].

metal		AE	PP	RD	LDM
Al	$\sigma_{100}/\sigma_{111}$	1,18	1,18	1,09	1,06
	$\sigma_{110}/\sigma_{111}$	1,21	1,20	1,6	1,20
Li	$\sigma_{100}/\sigma_{110}$	0,93	0,90		1,14
	$\sigma_{111}/\sigma_{110}$	1,04	1,09		1,25
Na	$\sigma_{100}/\sigma_{110}$	1,09	1,02	1,14	1,14
	$\sigma_{111}/\sigma_{110}$	1,21	1,22		1,25

Tabela 4.10: Energias de superfície de troca e correlação para metais simples no modelo de geleia e sistemas reais usando pseudopotenciais. Em todos os cálculos foram utilizadas as densidades na LDA. A segunda coluna indica a densidade electrónica de valência para a qual são calculados os valores de energia de geleia. As energias estão em erg/cm<sup>2</sup>.

	$r_s$ (bohr)	Superfície	LDA	PBE	PKZB	BLYP
Be	1,85	geleia	4448	4334	4511	3730
		(0001)	3622	3467	3681	2879
Al	2,07	geleia	2961	2880	3003	2424
		(111)	2558	2467	2560	2039
		(100)	2884	2795	2883	2353
		(110)	2973	2875	2958	2410
Mg	2,65	geleia	1204	1167	1221	916
		(0001)	976	930	970	681
Li	3,19	geleia	609	589	618	427
		(110)	521	495	522	340
		(100)	629	607	628	471
		(111)	643	623	638	498
Na	3,91	geleia	280	270	284	171
		(110)	239	226	232	129
		(100)	315	305	310	217
		(111)	307	295	294	205

talmente a previsão baseada na corrugação atómica indica que a energia de superfície é influenciada por efeitos que não são puramente geométricos.

#### 4.3.4 Comparação com o modelo de geleia

A tabela 4.10 mostra as energias de superfície de troca e correlação usando pseudopotenciais. Uma comparação mais imediata pode ser efectuada no quadro do modelo de geleia. Para facilitar a comparação apresentam-se valores de energia obtidos com a densidade na LDA. Para cada metal as densidades usadas para o modelo de geleia estão indicadas na segunda coluna.

Tal como no modelo de geleia os valores da energia de superfície obtidos com PKZB estão próximos dos de LDA. No entanto, os valores de PKZB nem sempre estão acima dos de LDA, como no modelo de geleia, o que é um resultado inesperado. Um resultado recente obtido na LDA para o Pb está acima do valor experimental igualmente recente [YS04]. São decerto necessários outros resultados para se estabelecer conclusões mais firmes.

Os funcionais GGA (PBE e BLYP) originam energias de superfície menores e maiores,

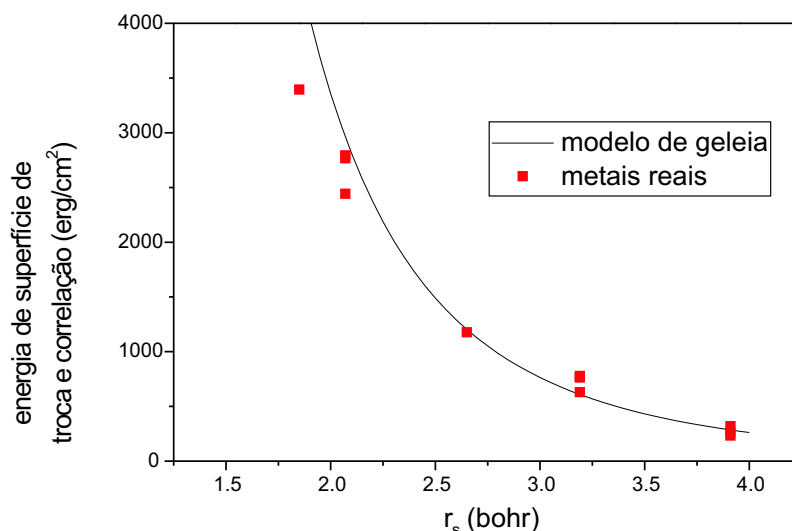


Figura 4.6: Comparação da energia de troca e correlação na LDA com a previsão do modelo de geleia. Os vários pontos representam as energias de troca e correlação de metais reais (diferentes pontos para a mesma densidade referem-se a diferentes faces expostas) enquanto a linha contínua representa a mesma componente da energia de superfície descrita pela equação (3.33).

respectivamente, do que os valores de LDA, sendo estes resultados coerentes com os obtidos no modelo de geleia.

A figura 4.6 compara as energias de superfície de troca e correlação aqui calculadas com as do modelo de geleia (que pode ser obtida pela fórmula (3.33)). As energias estão representadas em função do parâmetro de densidade. Concluimos que a tendência prevista pelo modelo de geleia é, em geral, seguida pelos sistemas reais. Esta conclusão obtida para a LDA também se verifica para os restantes funcionais de densidade.

## 4.4 Lacunas em metais simples

Calculámos as energias de formação de monolacunas para os metais simples estudados atrás. Esta energia é, por definição, a energia necessária para remover um átomo da estrutura cristalina do metal. Para simplificar não considerámos a relaxação dos átomos em torno da lacuna formada. Este efeito tende a diminuir a energia de formação de lacunas, embora seja algo limitado em metais simples. Por exemplo, no alumínio, de acordo com Mehl e Klein [MK91], quando os átomos vizinhos relaxam em torno da lacuna, a energia de formação de lacuna baixa de cerca de 0,03 a 0,05 eV, sendo a energia da ordem de 0,7-0,8 eV.

Em virtude da dificuldade em calcular uma estrutura cristalina extensa com uma única

Tabela 4.11: Conjuntos de bases gaussianas dos electrões de valência usados com os pseudopotenciais de Durand e Barthelat nos cálculos de lacunas.

Be	Al	Mg	Li	Na
111G	11(d1)G	11(d1)G	11(d1)G	111(d1)G

lacuna adoptámos um método de supercélulas em que as lacunas estão periodicamente distribuídas no cristal. As monolacunas situam-se no centro de supercélulas que se repetem periodicamente. Devemos observar a convergência da energia de lacuna com a distância entre lacunas aumentando do tamanho da supercélula. Garantimos deste modo que a energia encontrada é equivalente à energia de uma lacuna isolada.

Várias supercélulas foram obtidas a partir das estruturas convencionais: bcc no caso do lítio e sódio, fcc no caso do alumínio e hcp para o berílio e magnésio. Para bcc e fcc as séries de supercélulas continham 8, 27 e 64 átomos. No caso do hcp os cálculos foram feitos para supercélulas com 8 e 36 átomos. Assim verificámos que 64 átomos por supercélula nas estruturas bcc e fcc são suficientes para uma precisão razoável (inferior ou da ordem de 0.05 eV). Para as estruturas hcp a variação de energia entre 8 e 36 átomos por supercélula também é pequena.

A energia de formação da monolacuna é obtida subtraindo a energia total da supercélula com lacuna e  $N - 1$  átomos,  $E(N - 1)$ , pela energia correspondente a  $N - 1$  átomos da supercélula de metal extenso com  $N$  átomos,  $E(N)$ :

$$E_{vac} = E(N - 1) - \frac{N - 1}{N} E(N). \quad (4.13)$$

Para todas as supercélulas foi verificada a convergência da energia com o número de pontos  $k$  especiais de Monkhorst-Pack [MP76]. Para os cálculos das monolacunas com todos os electrões utilizámos as mesmas funções de base que nos metais extensos tratados na secção 4.2. Além disso, também efectuámos cálculos com os pseudopotenciais de Durand-Barthelat [DB75]. Neste caso os electrões de valência são descritos por funções de base gaussianas indicadas na tabela 4.11. Os expoentes das gaussianas foram otimizados para os sólidos extensos. Os parâmetros de rede utilizados foram obtidos nos cálculos LDA de [AFC03], excepto para o alumínio, para o qual tomámos o valor experimental 4,02 Å.

Os resultados para as energias de formação de monolacunas estão indicados na tabela 4.12. Experimentalmente essas energias são obtidas a partir de experiências de aniquilação

Tabela 4.12: Energias de formação de monolacunas para alguns metais simples. A abreviatura “ae” refere-se a cálculos com todos os electrões (*all-electron*) e “pp” a cálculos com pseudopotenciais. As energias estão em eV.

Metal	Estrutura	Átomos por supercélula		Nossos cálculos				Outros autores		
				LDA	PBE	PKZB	BLYP	LDA	PBE	Experiência
Li	bcc	64	ae	0,66	0,60	0,61	0,48	0,53 <sup>9</sup> , 0,54 <sup>5</sup>		0,34 <sup>1</sup>
			pp	0,55	0,55	0,59	0,45			
Na	bcc	64	ae	0,40	0,34	0,57	0,14	0,34 <sup>9</sup> , 0,34 <sup>10</sup>		0,42 <sup>2</sup>
			pp	0,27	0,28	0,29	0,18			
Al	fcc	64	ae	0,98	0,85	1,18	0,20	0,67 <sup>3</sup> , 0,70 <sup>8</sup> , 0,86 <sup>4</sup>	0,54 <sup>8</sup>	0,66 <sup>7</sup>
			pp	0,82	0,79	0,96	0,23			
Mg	hcp	8	ae	1,13	1,03	1,33	0,57	0,66 <sup>6</sup> , 0,87 <sup>6</sup>		0,58 <sup>6</sup> , 0,87 <sup>6</sup>
			pp	0,77	0,76	0,85	0,47			
Be	hcp	8	ae	1,91	1,73	1,75	1,48	1,23 <sup>6</sup>		1,11 <sup>6</sup>
			pp	1,05	1,04	1,21	0,76			
<sup>1</sup> [MNH75]		<sup>4</sup> LAPW [MK91]		<sup>7</sup> [Sch87]		<sup>10</sup> PW [BFE <sup>+</sup> 94]				
<sup>2</sup> [MNH75]		<sup>5</sup> PW [FBEF93]		<sup>8</sup> [CWM <sup>+</sup> 00]						
<sup>3</sup> PW [TZCH97]		<sup>6</sup> Referenciado em [HZH <sup>+</sup> 01]		<sup>9</sup> [SFM00]						

de positrões [PN94]. As medidas são efectuadas à temperatura ambiente, portanto longe da temperatura do zero absoluto suposta nos cálculos *ab-initio*. A incerteza associada à medida da energia e à sua extrapolação para a temperatura zero é da ordem de alguns décimos de electrão-volt.

Nos nossos cálculos, os resultados com todos os electrões estão sistematicamente acima dos resultados de pseudopotenciais, sendo os nossos resultados de pseudopotenciais mais próximos dos resultados obtidos por outros autores. Acontece que a maior parte dos resultados da literatura provém de cálculos usando pseudopotenciais e ondas planas. No caso do alumínio, que é um dos mais estudados, um resultado obtido com o método de LAPW indica um valor um pouco superior aos restantes aproximando-se do nosso cálculo com todos os electrões. Na impossibilidade de confirmarmos os nossos resultados com todos os electrões comparando-os com valores obtidos por outros autores julgamos mais seguro tomar os resultados obtidos com pseudopotenciais. Não havendo razão evidente para que métodos diferentes produzam resultados tão díspares apenas podemos invocar o facto de os resultados das energias de lacunas envolverem diferenças entre energias bastante elevadas (energias de uma supercélula com e sem lacuna).

O comportamento dos vários funcionais é, em geral, semelhante ao que tinha sido previsto no capítulo anterior usando o Modelo de Gota Líquida com parâmetros de geleia estabilizada (ver figura 3.14). Assim, a energia de formação de lacunas na LDA é muito próxima da GGA-PBE, facto que se verifica usando pseudopotenciais. Por outro lado, o trabalho de Carling *et al.* [CWM<sup>+</sup>00] mostra o resultado contrário, com a energia LDA superior à PBE. Nesse caso o parâmetro de rede é diferente para cada funcional, usando-se o parâmetro de rede obtido para cada funcional. Mas esta não é certamente uma explicação para a discrepância de resultados uma vez que a energia de monolacuna só aumenta ligeiramente quando diminui aquele parâmetro. Assim, haveria uma separação ainda maior dos valores PBE e LDA se se utilizasse o mesmo parâmetro de rede. Por outro lado, para os nossos cálculos com todos os electrões, a energia de formação de lacuna na LDA tende a ser superior à do PBE. De um modo geral, o PKZB produz uma energia de formação de lacunas superior às da LDA e do PBE, ao passo que o BLYP apresenta valores inferiores. A ordem verificada no modelo de geleia estabilizada,

$$E_{\text{vac}}^{\text{PKZB}} > E_{\text{vac}}^{\text{LDA}} \simeq E_{\text{vac}}^{\text{PBE}} > E_{\text{vac}}^{\text{BLYP}}, \quad (4.14)$$

é também obtida em cálculos de pseudopotenciais. Para o lítio os nossos resultados com pseudopotenciais estão de acordo com os resultados de outros autores. Para os outros

metais, a concordância não é tão boa, mas, como já foi referido, não é demais realçar a incerteza associada a este tipo de cálculos.

Para o caso dos metais com estrutura hcp (berílio e magnésio) a energia encontrada em Meta-GGA é a que, de facto, mais se aproxima dos valores experimentais, apesar do cuidado que devemos ter nessa comparação. Já os cálculos para o sódio e alumínio produzem valores algo abaixo e acima, respectivamente, do valor experimental.

Dadas as contradições presentes, julgamos que este assunto deve merecer, de futuro, um estudo mais aprofundado e sistemático usando tanto outros métodos como outros metais.





# Capítulo 5

## Conclusões

O uso crescente do método de Kohn-Sham no quadro da teoria dos funcionais da densidade resulta das suas notáveis simplicidade e precisão. Contudo, o limite à precisão é ditado pelas aproximações às energias de troca e correlação. A evolução da teoria de funcionais da densidade tem conduzido a novos funcionais de troca e correlação. Assim, desde o aparecimento da Aproximação da Densidade Local (LDA) que se tem vindo a avançar na construção de novos e melhores funcionais. Uma boa notícia tem sido a subida dos degraus da “escada de Jacob”, que irá eventualmente permitir chegar à desejada precisão química em cálculos moleculares (um erro de 1 kcal/mol). A construção de novos funcionais deve muito a Becke e Perdew que, de uma forma independente, têm conseguido grandes progressos neste domínio.

No presente trabalho estudámos alguns dos funcionais mais utilizados em cálculos de estrutura electrónica. Esses funcionais têm vários graus de sofisticação consoante os ingredientes utilizados. Seguimos os trabalhos de Becke e Perdew, sobretudo deste último, efectuando cálculos baseados nos funcionais por eles criados e comparando os respectivos resultados.

O modelo de geleia é um sistema simples e bem definido que fornece uma primeira base de teste para os diferentes funcionais. Os sistemas estudados neste trabalho foram esferas de geleia com diferentes raios e o sistema semi-infinito (superfície plana). Ensaíamos também o cálculo das energias de formação de vazios esféricos abrindo vazios no centro das esferas de geleia antes estudadas.

As energias das esferas de geleia revelaram a tendência para a melhoria das energias à medida que se avança na “escada de Jacob”: Aproximação de Densidade Local (LDA), Aproximação de Gradiente Generalizado (GGA) e Meta Aproximação de Gradiente Generalizado (Meta-GGA). O erro médio obtido para um conjunto de esferas de números

mágicos até 106 electrões, é de 14 mhartree na LDA, baixando para 12 mhartree na GGA-PBE e 7 mhartree na Meta-GGA-PKZB. O bem conhecido cancelamento de erros entre as energias de troca e correlação encobre os erros maiores da LDA em relação aos restantes funcionais para a troca e correlação em separado. O desvio médio da energia de correlação é de 33,6% na LDA, ao passo que na GGA-PBE e Meta-GGA-PKZB é de apenas 8,8% e 6,6% respectivamente. Para esferas de geleia a GGA-BLYP não produz resultados tão satisfatórios quanto a GGA-PBE piorando mesmo em relação a alguns resultados da LDA, excepto para as esferas de menor tamanho (de facto, o BLYP é mais adequado para sistemas atómicos do que para sistemas extensos).

A GGA-PBE piora o resultado surpreendentemente bom da LDA para as energias de superfície de geleia. A Meta-GGA-PKZB vem, no entanto, corrigir este problema, melhorando as energias de superfície relativamente às da LDA.

Partindo das energias de esferas de geleia, mostrámos que, através do Modelo de Gota Líquida (LDM), é possível obter essencialmente os mesmos resultados para a energia de superfície, em níveis de teoria superiores à LDA, que partindo do sistema semi-infinito. Tal facto deve-se ao cancelamento de efeitos quânticos de tamanho tomando as diferenças entre a energia de um determinado funcional e a energia de LDA. Este método requer ainda assim o conhecimento da energia de superfície na LDA. Seguindo este procedimento extraímos a energia de superfície de Difusão de Monte-Carlo (DMC) de uma forma que é a mais precisa até à data. Ficou também estabelecida uma fórmula para a energia de superfície de troca e correlação, que torna fácil obter com boa precisão essa energia para os vários funcionais.

Para esferas de geleia estabilizada com vazios no interior, a redução das oscilações devidas aos efeitos quânticos de tamanho ao tomar a diferença entre as energias de vários funcionais e a da LDA não é tão nítida como para esferas massiças. Este facto reduz bastante a precisão das energias de formação de vazios para funcionais superiores à LDA. Ainda assim é possível determinar essas diferenças com uma margem de erro da ordem de 0,001 eV. De um modo geral concluímos que a ordem das energias de formação de vazios obtidas com vários funcionais é:

$$E_{MGGA-PKZB} > E_{GGA-PBE} \simeq E_{LDA}.$$

Por outro lado, a partir do LDM, usando parâmetros de energia de superfície e curvatura de geleia estabilizada, chega-se à mesma conclusão.

Em sistemas metálicos reais a LDA prevê comprimentos de ligação demasiado cur-

tos e a GGA-PBE demasiado longos. A Meta-GGA-PKZB não consegue melhorar esta situação. Os cálculos de metais simples seguem a mesma tendência. Em metais simples a LDA aponta para módulos de compressão superiores aos da GGA (PBE e BLYP). Os módulos de compressão da MGGA-PKZB oscilam em relação aos da LDA e da GGA. A comparação com os valores experimentais não indica uma tendência clara de melhoria deste funcional relativamente aos anteriores. Contudo, os valores experimentais disponíveis para o módulo de compressão uma vez que não concordam entre si, pelo que não são totalmente seguros.

Os valores das energias de superfície em metais reais foram obtidos com recurso a cálculos de energias de fatias finas (com 1 a 10 camadas atómicas), portanto por um método diferente do que foi seguido para a geleia e geleia estabilizada. A extracção das energias de superfícies sofre do problema dos efeitos quânticos de tamanho que se manifestam em fatias finas de material. Para extrair energias de superfície o método de ajuste a uma série de energias de fatias é mais adequado que o método incremental que apenas exige duas fatias. Ainda assim os valores finais mostram alguma incerteza. A ordem relativa das energias de superfície é, de um modo geral, semelhante à do modelo de geleia ou geleia estabilizada:

$$\sigma^{\text{MGGA-PKZB}} \simeq \sigma^{\text{LDA}} > \sigma^{\text{GGA-PBE}}.$$

Porém olhando mais atentamente para os valores de  $\sigma^{\text{MGGA-PKZB}}$  e de  $\sigma^{\text{LDA}}$  nota-se uma ligeira tendência para a MGGA-PKZB estar ligeiramente acima da LDA no modelo de geleia, ao passo que nos metais reais a tendência, ainda que igualmente ligeira, é inversa. Este é um resultado algo inesperado que ainda está por explicar.

Também aqui a comparação com valores experimentais tem as suas limitações já que estes últimos são indirectos. Temos mesmo de ser ainda mais cautelosos do que nas comparações efectuadas antes entre as previsões teóricas e os valores experimentais.

De igual modo, as energias de formação de monolacunas, obtidas por um método de supercélulas, seguem a ordem prevista no modelo de geleia estabilizada.

Em resumo, a Meta-GGA-PKZB, ainda que tenha resolvido o problema de energia de superfície exibido pela GGA, não produziu melhorias sensíveis ao nível dos comprimentos de ligação. Na classe das Meta-GGAs foi recentemente desenvolvido o TPSS, que dispensa a parametrização empírica do PKZB. Apesar de os seus resultados não serem muito diferentes do PKZB há relatos de progressos com o novo TPSS relativamente ao PKZB. De futuro iremos provavelmente encontrar este funcional disponível em códigos de utilização

corrente, substituindo o PKZB.

A inclusão da energia de troca exacta é o passo seguinte para melhorar a precisão dos funcionais de densidade. As Hiper-GGAs semi-empíricas (ou funcionais híbridos) como a B3BLYP, B3PW91 ou PBE0 já são hoje bastante utilizadas. Perdew e outros estão desenvolvendo, por sua vez, um funcional não empírico deste tipo.

Finalmente, como patamar mais elevado no desenvolvimento de funcionais da densidade estarão aqueles que utilizarem outros ingredientes não-locais, tais como as orbitais de Kohn-Sham tanto ocupadas como não ocupadas. Espera-se que estes funcionais conduzam à precisão química, o paradigma desejado para as simulações computacionais deste tipo.

# Lista de Figuras

1.1	Indicadores do uso crescente da DFT, HF, CI e QMC. . . . .	3
2.1	Energia total por electrão e respectivas parcelas para o gás uniforme de electrões em função do parâmetro de densidade $r_s$ . . . . .	19
2.2	A escada de Jacob dos funcionais de densidade de troca e correlação. . .	31
3.1	Energias de superfície nos modelos de geleia e de geleia estabilizada comparadas com valores experimentais corrigidos por um factor de corrugação.	38
3.2	Perfis da densidade perto da superfície no modelo de geleia para três densidades no interior. . . . .	39
3.3	Espectro de massa de agregados atômicos de sódio. . . . .	44
3.4	Energia total por electrão de agregados, no modelo de geleia, para o parâmetro de densidade $r_s = 4,00$ bohr. . . . .	45
3.5	Densidade electrónica obtida com cálculos auto-consistentes na LSD e GGA-PBE para uma esfera de 20 electrões e parâmetro de densidade $r_s = 4,00$ bohr. . . . .	46
3.6	Energias totais por electrão de esferas de geleia para os diversos funcionais de densidade em comparação com os resultados de DMC e DMC corrigido.	51
3.7	Energia total por electrão para esferas de geleia num cálculo de HF comparada com os resultados de LDA e MGGA-PKZB sem correlação. . . . .	52
3.8	Desvios das energias de troca e correlação do PBE e PKZB relativamente a LSD para esferas de geleia ( $r_s=4,00$ bohr) até $N=200$ . . . . .	52
3.9	Energias de agregados de geleia em comparação com o Modelo de Gota Líquida. . . . .	54
3.10	Desvios da energia de troca e correlação por electrão, $E_{xc}/N$ , relativamente ao valor correspondente do gás uniforme de electrões $\epsilon_{xc}^{unif}$ , usando densidades LDA. . . . .	55

3.11	Desvios de energias na GGA, MGGA e FN-DMC relativamente às energias na LDA para esferas de geleia com densidade correspondente a $r_s = 4,00$ bohr. . . . .	56
3.12	Energias de formação de vazios de raio $r_s$ para esferas de geleia estabilizada na LDA com a densidade correspondente a $r_s=3,93$ bohr. . . . .	63
3.13	Diferenças relativamente à LDA de energias de formação de vazios usando esferas de geleia estabilizada e dois funcionais não locais de troca e correlação. . . . .	64
3.14	Energias de formação de vazios estimadas com base no LDM e estimadas a partir de vazios em esferas de geleia estabilizada. . . . .	65
3.15	Comparação de diferenças em relação à LDA de energias de formação de vazios obtidos com os funcionais PBE e PKZB. . . . .	66
4.1	O efeito das contracções de GTO. . . . .	70
4.2	Influência das bases de funções gaussianas na previsão da estrutura mais estável do lítio. . . . .	74
4.3	Energia do sódio em função do parâmetro de rede. . . . .	75
4.4	Dependência da energia de superfície do alumínio relativamente ao número de camadas da fatia usando o método incremental. . . . .	81
4.5	Dependência da energia de superfície do alumínio na LDA com o número de fatias consideradas. . . . .	82
4.6	Comparação da energia de troca e correlação na LDA com a previsão do modelo de geleia. . . . .	89

# Lista de Tabelas

2.1	Energias totais de átomos no estado fundamental obtidas por HF, VMC, FN-DMC e CI . . . . .	11
2.2	Energias de troca $E_x$ e de correlação $E_c$ para o átomo de hélio . . . . .	20
2.3	Energias de troca e correlação para LDA e GGA (PBE e BLYP) de alguns átomos . . . . .	25
2.4	Erros típicos encontrados em cálculos de DFT com as aproximações de $E_{xc}$ mais comuns . . . . .	25
3.1	Energias de superfície no modelo de geleia na LDA. . . . .	38
3.2	Energias de superfície de troca e correlação no modelo de geleia para vários funcionais de densidade e dois métodos de funções de onda. . . . .	40
3.3	Parâmetros calculados para a equação da energia de superfície de troca e correlação. . . . .	42
3.4	Energias de superfície de troca e correlação para o modelo de geleia obtidas usando a densidade de LDA. . . . .	42
3.5	Energias de superfície sem correlação na LDA, GGA e MGGA, comparadas com as energias de superfície de HF. . . . .	43
3.6	Comparação das energias de esferas de geleia de sódio ( $r_s = 4,00$ bohr) com $N=18$ e $20$ electrões. . . . .	47
3.7	Diferenças médias de energia entre GGA e LDA e entre SC-GGA e <i>post</i> -LDA-GGA, para várias densidades. . . . .	47
3.8	Energias totais de esferas de geleia contendo $20$ electrões com várias densidades. . . . .	48
3.9	Energias totais por electrão de esferas de geleia à densidade $r_s = 4,00$ bohr para vários números mágicos. . . . .	48
3.10	Médias das diferenças absolutas da energia total por electrão no DMC de nodos fixos para diferentes funcionais. . . . .	49

3.11 Médias dos desvios relativos da energia de correlação em relação ao DMC.	49
3.12 Energias de correlação para o gás uniforme de electrões nas parametrizações de Perdew-Wang (PW92) e Ortiz-Ballone (OB).	50
3.13 Energias de superfície de troca e correlação no modelo de geleia.	57
3.14 Desvios relativamente à LDA da energia de curvatura de troca e correlação para vários funcionais de densidade.	59
3.15 Comparação das energias de formação de vazios calculados para um sistema infinito e estimadas com base em vazios dentro de esferas de geleia estabilizada.	62
3.16 Energias de formação de vazios monoatômicos estimados com base no modelo de vazios em esferas de geleia estabilizada.	64
4.1 Bases iniciais e expoentes das GTOs reotimizadas ou adicionadas.	73
4.2 Parâmetros de rede calculados em comparação com outros autores.	77
4.3 Módulos de compressão calculados em comparação com outros autores.	78
4.4 Diferenças de energia entre as redes bcc e fcc.	79
4.5 Comparação de energias de superfície na LDA para as faces do alumínio mais compactas com o parâmetro de rede experimental.	83
4.6 Bases de funções usadas nos cálculos com o pseudopotencial de Durand-Barthelat.	84
4.7 Energias de superfície de metais simples obtidas com o método de ajuste para séries de fatias incluindo 1 a 10 camadas.	86
4.8 Coeficientes de corrugação atômicos para diversas estruturas e faces expostas.	87
4.9 Anisotropias de energias de superfície. LDM indica o valor teórico baseado nos factores de corrugação atômicos.	87
4.10 Energias de superfície de troca e correlação para metais simples no modelo de geleia e modelo atomístico com pseudopotenciais.	88
4.11 Conjuntos de bases gaussianas dos electrões de valência usados com os pseudopotenciais de DB nos cálculos de lacunas.	90
4.12 Energias de monolacunas para alguns metais simples.	91



# Bibliografia

- [AB99] C. Adamo and V. Barone. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. *J. Chem. Phys.*, 110:6158, 1999.
- [AC96] P. H. Acioli and D. M. Ceperley. Diffusion Monte Carlo study of jellium surfaces: Electronic densities and pair correlation functions. *Phys. Rev. B*, 54:17199, 1996.
- [AES00] C. Adamo, M. Ernzerhof, and G. Scuseria. The meta-GGA functional: Thermochemistry with a kinetic energy density dependent exchange-correlation functional. *J. Chem. Phys.*, 112:2643, 2000.
- [AFC03] L. M. Almeida, C. Fiolhais, and M. Causà. Properties of Simple Metals Beyond the Local Density Approximation of Density Functional Theory. *Int. J. Quant. Chem.*, 91:224, 2003.
- [AH65] I. Abarenkov and V. Heine. The model potential for positive ions. *Philos. Mag.*, XII:529, 1965.
- [AM00] N. Argaman and G. Markov. Density functional theory: An introduction. *Am. J. Phys.*, 68:69, 2000.
- [And75] J. B. Anderson. A random-walk simulation of the Schrödinger equation:  $\text{H}_3^+$ . *J. Chem. Phys.*, 63:1499, 1975.
- [And76] J. B. Anderson. Quantum chemistry by random walk:  $\text{H}_2^+ \text{P}$ ,  $\text{H}_3^+ \text{D}_{3h}$ ,  $^1\text{A}/_1$ ,  $\text{H}_2 \text{ } ^3\Sigma_u^+$ ,  $\text{H}_4 \text{ } ^1\Sigma_g^+$ ,  $\text{Be } ^1\text{S}$ . *J. Chem. Phys.*, 65:4121, 1976.
- [APB<sup>+</sup>01] A. B. Alchagirov, J. P. Perdew, J. C. Boettger, R. C. Albers, and C. Fiolhais. Energy and pressure versus volume: Equations of state motivated by the stabilized jellium model. *Phys. Rev. B*, 63:224115, 2001.
- [APF02] L. M. Almeida, J. P. Perdew, and C. Fiolhais. Surface and curvature energies from jellium spheres: Density functional hierarchy and quantum Monte Carlo. *Phys. Rev. B*, 66:075115, 2002.
- [Ash66] N. W. Ashcroft. Electron-ion pseudopotentials in metals. *Phys. Lett.*, 23:48, 1966.
- [BDKT99] O. Blaschko, V. Dmitriev, G. Krexner, and P. Tolédano. Theory of the martensitic phase transformations in lithium and sodium. *Phys. Rev. B*, 59:9095, 1999.

- [Bec83] A. D. Becke. Hartree-Fock exchange energy of an inhomogeneous electron gas. *Int. J. Quantum Chem.*, 23:1915, 1983.
- [Bec88] A. D. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*, 38:3098, 1988.
- [Bec92] A. D. Becke. A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories. *J. Chem. Phys.*, 88:1372, 1992.
- [Bec93] A. D. Becke. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.*, 98:5648, 1993.
- [Bec97] A. D. Becke. Density-functional thermochemistry. V. Systematic optimization of exchange-correlation functionals. *J. Chem. Phys.*, 107:8554, 1997.
- [Bec98] A. D. Becke. A new inhomogeneity parameter in density-functional theory. *J. Chem. Phys.*, 109:2092, 1998.
- [BFE<sup>+</sup>94] U. Breier, W. Frank, C. Elsässer, M. Fähnle, and A. Seeger. Properties of monovacancies and self-interstitials in bcc Na: An ab initio pseudopotential study. *Phys. Rev. B*, 50:5928, 1994.
- [BH88] K. P. Bohnen and K. M. Ho. First principles calculation of lattice relaxation and surface phonons on Al(100). *Surf. Sci.*, 207:105, 1988.
- [BH01] A. D. Boese and N. C. Handy. A new parametrization of exchange-correlation generalized gradient approximation functionals. *J. Chem. Phys.*, 114:5497, 2001.
- [BJC76] M. Brack, B. K. Jennings, and Y. H. Chu. On the extended Thomas-Fermi approximation to the kinetic energy density. *Phys. Lett.*, 65B:1, 1976.
- [Blo28] F. Bloch. Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern. *Z. Phys.*, 52:555, 1928.
- [BO27] M. Born and J. R. Oppenheimer. *Ann. Physik.*, 84:457, 1927.
- [Boe94] J. C. Boettger. Nonconvergence of surface energies obtained from thin-film calculations. *Phys. Rev. B*, 49:16798, 1994.
- [Boe96] J. C. Boettger. Persistent quantum-size effect in aluminum films up to twelve atoms thick. *Phys. Rev. B*, 53:13133, 1996.
- [BP53] D. Bohm and D. Pines. A Collective Description of Electron Interactions: III. Coulomb Interactions in a Degenerate Electron Gas. *Phys. Rev.*, 92:609, 1953.
- [BPCM98] I. Baraille, C. Pouchan, M. Causà, and F. Marinelli. Comparison between Hartree-Fock and Kohn-Sham electronic and structural properties for hexagonal-close-packed magnesium. *J. Phys. Condens. Matter*, 10:10969, 1998.

- [BPH80] J. S. Binkley, J. A. Pople, and W. J. Hehre. Self-consistent molecular orbital methods. XXI. Small split-valence basis sets for first-row elements. *J. Am. Chem. Soc.*, 102:939, 1980.
- [BR89] A. D. Becke and M. R. Roussel. Exchange holes in inhomogeneous systems: a coordinate-space model. *Phys. Rev. A*, 39:3761, 1989.
- [BSB<sup>+</sup>98] J. C. Boettger, J. R. Smith, U. Birkenheuer, N. Roesch, S. B. Trickey, J. R. Sabin, and S. P. Apell. Comment: Extracting convergent surface formation energies from slab calculations. *J. Phys.: Condens. Matter*, 10:893, 1998.
- [BT96] J. C. Boettger and S. B. Trickey. High-precision calculation of the equation of state and crystallographic phase stability for aluminum. *Phys. Rev. B*, 53:3007, 1996.
- [CA80] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. *Phys. Rev. Lett.*, 45:566, 1980.
- [CA84] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Quantum Monte Carlo for molecules: Green's function and nodal release. *J. Chem. Phys.*, 81:5833, 1984.
- [CDPR86] M. Causà, R. Dovesi, C. Pisani, and C. Roetti. Electronic structure and stability of different crystal phases of magnesium oxide. *Phys. Rev. B*, 33:1308, 1986.
- [CLC83] M. Y. Chou, Pui K. Lam, and Marvin L. Cohen. Ab initio study of structural and electronic properties of beryllium. *Phys. Rev. B*, 28:4179, 1983.
- [Cow67] R. D. Cowan. Atomic Self-Consistent-Field Calculations Using Statistical Approximations for Exchange and Correlation. *Phys. Rev.*, 163:54, 1967.
- [CRRP97] L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern, and J. A. Pople. Assessment of Gaussian-2 and density functional theories for the computation of enthalpies of formation. *J. Chem. Phys.*, 106:1063, 1997.
- [CRTP97] L. A. Curtiss, K. Raghavachari, G. W. Trucks, and J. A. Pople. Gaussian-2 theory for molecular energies of first- and second-row compounds. *J. Chem. Phys.*, 84:7221, 1997.
- [CS75] R. Colle and D. Salvetti. Approximate calculation of the correlation energy for the closed shells. *Theor. Chim Acta*, 37:329, 1975.
- [CVDC94] M. Catti, G. Valerio, R. Dovesi, and M. Causà. Quantum-mechanical calculation of the solid-state equilibrium  $\text{MgO} + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{MgAl}_2\text{O}_4$  (spinel) versus pressure. *Phys. Rev. B*, 49:14179, 1994.
- [CWM<sup>+</sup>00] K. Carling, G. Wahnström, T. R. Mattsson, A. E. Mattsson, N. Sandberg, and G. Grimvall. Vacancies in Metals: From First-Principles Calculations to Experimental Data. *Phys. Rev. Lett.*, 85:3862, 2000.

- [DB75] P. Durand and J. C. Barthelat. A theoretical method to determine atomic pseudopotentials for electronic structure calculations of molecules and solids. *Theor. Chim. Acta*, 38:283, 1975.
- [dBBM<sup>+</sup>88] F. R. de Boer, R. Boom, W. C. M. Mattens, A. R. Miedema, and A. K. Niessen. *Cohesion in Metals*. North-Holland, Amsterdam, 1988.
- [DC86] M. M. Dacorogna and M. L. Cohen. First-principles study of the structural properties of alkali metals. *Phys. Rev. B*, 34:4996, 1986.
- [DG90] R. M. Dreizler and E.K.U. Gross. *Density Functional Theory*. Springer, Berlin, 1990.
- [Dir30] P. A. M. Dirac. Note on the exchange phenomena in the Thomas atom. *Proc. Cambr. Phil. Soc.*, 26:376, 1930.
- [DPRR82] R. Dovesi, C. Pisani, F. Ricca, and C. Roetti. Ab initio study of metallic beryllium. *Phys Rev. B*, 25:3731, 1982.
- [ES99] M. Ernzerhof and G. E. Scuseria. Assessment of the Perdew-Burke-Ernzerhof exchange-correlation functional. *J. Chem. Phys.*, 110:5029, 1999.
- [FAH03] C. Fiolhais, L. M. Almeida, and C. Henriques. Extraction of aluminium surface energies from slab calculations: perturbative and non-perturbative approaches. *Prog. Surf. Sci.*, 74:209, 2003.
- [FBEF93] W. Frank, U. Breier, C. Elsässer, and M. Fähnle. Properties of mono-vacancies and self-interstitials in bcc Li: An ab initio pseudopotential study. *Phys. Rev. B*, 48:7676, 1993.
- [Fei92] P. J. Feibelman. First-principles calculation of the geometric and electronic structure of the Be(0001) surface. *Phys. Rev. B*, 46:2532, 1992.
- [Fer28] E. Fermi. Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des Periodischen Systems der Elemente. *Z. Phys.*, 48:73, 1928.
- [FM96] V. Fiorentini and M. Methfessel. Extracting convergent surface energies from slab calculations. *J. Phys.: Condens. Matter*, 8:6525, 1996.
- [FM98] V. Fiorentini and M. Methfessel. Reply to comment: Extracting convergent surface formation energies from slab calculations. *J. Phys.: Condens. Matter*, 10:895, 1998.
- [FMNR01] W. M. C. Foulkes, L. Mitas, R. J. Needs, and G. Rajagopal. Quantum Monte Carlo simulations of solids. *Rev. Mod. Phys.*, 73:33, 2001.
- [Foc30] V. Fock. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Z. Phys.*, 61:126, 1930.
- [FP92] C. Fiolhais and J. P. Perdew. Energies of curved metallic surfaces from the stabilized-jellium model. *Phys. Rev. B*, 45:6207, 1992.

- [FT98] M. Filatov and W. Thiel. Exchange-correlation density functional beyond the gradient approximation. *Phys. Rev. A*, 57:189, 1998.
- [Fur01] F. Furche. Molecular tests of the random phase approximation to the exchange-correlation energy functional. *Phys. Rev. B*, 64:195120, 2001.
- [FZ91] L. Fan and T. Ziegler. The influence of self-consistency on nonlocal density functional calculations. *J. Chem. Phys.*, 94:6057, 1991.
- [GBP<sup>+</sup>82] M.S. Gordon, J.S. Binkley, J.A. Pople, W.J. Pietro, and W.J. Hehre. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. 22. Small Split-Valence Basis Sets for Second Row Elements. *J. Am. Chem. Soc.*, 104:2797, 1982.
- [GMB57] M. Gell-Mann and K. A. Brueckner. Correlation Energy of an Electron Gas at High Density. *Phys. Rev.*, 106:364, 1957.
- [Gom35] P. Gombás. Über die metallische Bindung. *Z. Phys.*, 94:473, 1935.
- [Gom49] P. Gombás. *Die statistischen Theorie des Atoms und Ihre Anwendungen*. Wien: Springer, 1949.
- [GP86] S. K. Ghosh and R. G. Parr. Phase-space approach to the exchange-energy functional of density-functional theory. *Phys. Rev. A*, 34:785, 1986.
- [HA64] V. Heine and I. Abarenkov. A new method for the electronic structure of metals. *Philos. Mag.*, 9:451, 1964.
- [Har27] D. R. Hartree. *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 24:89, 111, 1927.
- [Har28] D. R. Hartree. *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 24:426, 1928.
- [Har29] D. R. Hartree. *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 25:225, 310, 1929.
- [HB85] K. M. Ho and K. P. Bohnen. Investigation of multilayer relaxation on Al(110) with the use of self-consistent total-energy calculations. *Phys. Rev. B*, 32:3446, 1985.
- [HCTH98] F. A. Hamprecht, A. J. Cohen, D. J. Tozer, and N. C. Handy. Development and assessment of new exchange-correlation functionals. *J. Chem Phys.*, 109:6264, 1998.
- [HDSP70] W. J. Hehre, R. Ditchfield, R. F. Stewart, and J. A. Pople. Self-consistent molecular orbital methods. IV. Use of Gaussian expansions of Slater-type orbitals. Extension to second-row molecules. *J. Chem Phys.*, 52:2769, 1970.
- [Hel35] H. Hellman. A new approximation method in the problem of many electrons. *J. Chem Phys.*, 3:61, 1935.
- [Hen02] C. M. R. Henriques. *Descrição de superfícies de metais simples com base em funcionais de densidade e pseudopotenciais locais*. Tese de doutoramento, Universidade Nova de Lisboa, 2002.

- [HHN99] B. Hammer, L. B. Hansen, and J. K. Norskov. Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals. *Phys. Rev. B*, 59:7413, 1999.
- [HK64] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136:B864, 1964.
- [HRvRSP86] D. J. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, and J. A. Pople. *Ab initio molecular orbital theory*. Wiley, New York, 1986.
- [HSC79] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang. Norm-conserving pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, 43:1494, 1979.
- [HSP69] W. J. Hehre, R. F. Stewart, and J. A. Pople. Self-consistent molecular-orbital methods. I. Use of Gaussian expansions of Slater-type atomic orbitals. *J. Chem. Phys.*, 51:2657, 1969.
- [HT98] N. C. Handy and D. J. Tozer. The development of new exchange-correlation functionals. 3. *Mol. Phys.*, 94:707, 1998.
- [HW85a] P. J. Hay and W. R. Wadt. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals. *J. Chem. Phys.*, 82:299, 1985.
- [HW85b] P. J. Hay and W. R. Wadt. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for main group elements Na to Bi. *J. Chem. Phys.*, 82:284, 1985.
- [HW85c] P. J. Hay and W. R. Wadt. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. *J. Chem. Phys.*, 82:270, 1985.
- [HWALR94] B. L. Hammond, Jr. W. A. Lester, and P. J. Reynolds. *Monte Carlo Methods in Quantum Chemistry*. World Scientific, Singapore, 1994.
- [HZH<sup>+</sup>01] W. Hu, B. Zhang, B. Huang, F. Gao, and D. J. Bacon. Analytic modified embedded atom potentials for hcp metals. *J. Phys: Condens. Matter*, 13:1193, 2001.
- [Jas58] R. J. Jastrow. Many-Body Problem with Strong Forces. *Phys. Rev.*, 98:1479, 1958.
- [JG89] R. O. Jones and O. Gunnarsson. The density functional formalism, its applications and prospects. *Rev. Mod. Phys.*, 61:689, 1989.
- [JLH88] J. E. Jaffe, Z. Lin, and A. C. Hess. Gaussian-basis LDA and GGA calculation for alkali-metal equation of state. *Phys. Rev. B*, 57:11834, 1988.
- [KCdH<sup>+</sup>84] W. D. Knight, K. Clemenger, W. A. de Heer, W. A. Saunders, M. Y. Chou, and M. L. Cohen. Electronic Shell Structure and Abundances of Sodium Clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 52:2141, 1984.

- [KCIS99] J. B. Krieger, J. Chen, G. J. Iafrate, and A. Savin. *Electron Correlations and Materials Properties*. A. Gonis and N. Kioussis (Ed.), Plenum, New York, 1999.
- [KK86] E. Krotscheck and W. Kohn. Nonlocal Screening in Metal Surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 57:862, 1986.
- [KLK98] J. H. Kang, S. H. Lee, and M. H. Kang. Structural properties of alkali metals (Li, Na and K) in the Generalized Gradient Approximation. *J. Korean Phys. Soc.*, 33:76, 1998.
- [KP99] S. Kurth and J. P. Perdew. Density-functional correction of random-phase-approximation correlation with results for jellium surface energies. *Phys. Rev. B*, 59:10461, 1999.
- [KPB99] S. Kurth, J. P. Perdew, and P. Blaha. Molecular and Solid-State Tests of Density Functional Approximations: LSD, GGAs and Meta-GGAs. *Int. J. Quant. Chem.*, 75:889, 1999.
- [KS65] W. Kohn and L. J. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133, 1965.
- [KSLM96] K. Kokko, P. T. Salo, R. Laihia, and K. Mansikka. First-principles calculations for work function and surface energy of thin lithium films. *Surf. Sci.*, 348:168, 1996.
- [Lan73] N. D. Lang. The Density-Functional Formalism and the Electronic Structure of Metal Surfaces. *Solid State Physics*, 28:225, 1973.
- [LC81] P. K. Lam and M. L. Cohen. Ab initio calculation of the static structural properties of Al. *Phys. Rev. B*, 24:4224, 1981.
- [LK70] N. D. Lang and W. Kohn. Theory of Metal Surfaces: Charge Density and Surface Energy. *Phys. Rev. B*, 1:4555, 1970.
- [LO81] E. H. Lieb and S. Oxford. Improved lower bound on the indirect Coulomb energy. *Int. J. Quantum Chem.*, 19:427, 1981.
- [LP77] D. C. Langreth and J. P. Perdew. Exchange-correlation energy of a metallic surface: Wave-vector analysis. *Phys. Rev. B*, 15:2884, 1977.
- [LP80] D. C. Langreth and J. P. Perdew. Theory of nonuniform electronic systems. I. Analysis of the gradient approximation and a generalization that works. *Phys. Rev. B*, 21:5469, 1980.
- [LYP88] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, 37:785, 1988.
- [MB68] S.-K. Ma and K. A. Brueckner. Correlation Energy of an Electron Gas with a Slowly Varying High Density. *Phys. Rev.*, 165:18, 1968.

- [MCBR03] M. A. L. Marques, A. Castro, G. F. Bertsch, and A. Rubio. octopus: a first-principles tool for excited electron-ion dynamics. *Comput. Phys. Commun.*, 151:60, 2003.
- [MCPDCAJ92] M. P. Teter M. C. Payne, T. A. Arias D. C. Allan, and J. D. Joannopoulos. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev. Mod. Phys.*, 4:1045, 1992.
- [MGJ95] M. Madjet, C. Guet, and W. R. Johnson. Comparative study of exchange-correlation effects on the electronic and optical properties of alkali-metal clusters. *Phys. Rev. A*, 51:1327, 1995.
- [MK91] M. J. Mehl and B. M. Klein. All-electron first-principles supercell total-energy calculation of the vacancy formation energy in aluminium. *Physica B*, 172:211, 1991.
- [MNH75] M. Manninen, R. Nieminen, and P. Hautojärvi. Electrons and positrons in metal vacancies. *Phys. Rev. B*, 12:4012, 1975.
- [MP76] H. J. Monkhorst and J. D. Pack. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13:5188, 1976.
- [Mur44] F. D. Murnaghan. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 30:244, 1944.
- [OB94] G. Ortiz and P. Ballone. Correlation energy, structure factor, radial distribution function, and momentum distribution of the spin-polarized uniform electron gas. *Phys. Rev. B*, 50:1391, 1994.
- [OP79] G. L. Olivier and J. P. Perdew. Spin-density gradient expansion for the kinetic energy. *Phys. Rev. A*, 20:397, 1979.
- [oPFPSvSde] Entre outros: P. Fuentealba, H. Preuss, H. Stoll, and L. v. Szentpaly. A proper account of core-polarization with pseudopotentials: single valence-electron alkali compounds. *Chem. Phys. Lett.*, 89:418, 1982, mas em constante actualização: <http://www.theochem.uni-stuttgart.de>.
- [PBE96] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865, 1996.
- [PCS00] E. I. Proynov, H. Chermette, and D. R. Salahub. New tau-dependent correlation functional combined with a modified Becke exchange. *J. Chem. Phys.*, 113:10013, 2000.
- [PE01] J. M. Pitarke and A. G. Eguiluz. Jellium surface energy beyond the local-density approximation: Self-consistent-field calculations. *Phys. Rev. B*, 63:045116, 2001.
- [Per85] J. P. Perdew. Accurate Density Functional for the Energy: Real-Space Cutoff of the Gradient Expansion for the Exchange Hole. *Phys. Rev. Lett.*, 55:1665, 1985.



- [Per86] J. P. Perdew. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B*, 33:8822, 1986.
- [Per91] J. P. Perdew. *Unified Theory of Exchange and Correlation Beyond the Local Density Approximation*. in Electronic Structure of Solids '91, P. Ziesche and H. Eschrig (Ed.), Akademie Verlag, Berlin, 1991.
- [Pit04] J. M. Pitarke. Comment on "Diffusion Monte Carlo study of jellium surfaces: Electronic densities and pair correlation functions". *Phys. Rev. B*, 70:Aug 15, 2004.
- [PK59] J. C. Phillips and L. Kleinman. A new method for calculating wavefunctions in crystals and molecules. *Phys. Rev.*, 116:287, 1959.
- [PK03] J. P. Perdew and S. Kurth. *A prime in density functional theory, Lecture Notes in Physics*. F. Nogueira, M. Marques, and C. Fiolhais (Ed.), Springer, 2003.
- [PKZB99] J. P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, and P. Blaha. Accurate Density Functional with Correct Formal Properties: A Step Beyond the Generalized Gradient Approximation. *Phys. Rev. Lett.*, 82:2544, 1999.
- [PN94] M. J. Puska and R. M. Nieminen. Theory of positrons in solids and on solid surfaces. *Rev. Mod. Phys.*, 66:841, 1994.
- [Pre55] H. Preuss. Untersuchungen zum kombinierten Näherungsverfahren. *Z. Naturf.*, 10a:365, 1955.
- [PRT<sup>+</sup>ar] J. P. Perdew, A. Ruzinszky, J. Tao, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, and G. I. Csonka. Prescription for the design and selection of density functional approximations: More constraint satisfaction with fewer fits. (a publicar).
- [PS01] J. P. Perdew and K. Schmidt. *Density Functional Theory and its Application to Materials*. V. Van Doren, C. Van Alsenoy, and P. Geerlings (AIP, Melville, New York), 2001.
- [PTS90] J. P. Perdew, H. Q. Tran, and E. D. Smith. Stabilized jellium: Structureless pseudopotential model for the cohesive and surface properties of metals. *Phys. Rev. B*, 42:11627, 1990.
- [PVS94] E. I. Proynov, A. Vela, and D. R. Salahub. Nonlocal correlation functional involving the Laplacian of the density. *Chem. Phys. Lett.*, 230:419, 1994.
- [PW88] J. P. Perdew and Y. Wang. Jellium work function for all electron densities. *Phys. Rev. B*, 38:12228, 1988.
- [PW92] J. P. Perdew and Y. Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B*, 45:13244, 1992.

- [PWE91] J. P. Perdew, Y. Wang, and E. Engel. Liquid-Drop Model for Crystalline Metals: Vacancy-Formation, Cohesive, and Face-Dependent Surface Energies. *Phys. Rev. Lett.*, 66:508, 1991.
- [PY86] J. P. Perdew and W. Yue. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Phys. Rev. B*, 33:8800, 1986.
- [PY89] R. G. Parr and W. Yang. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, New York, 1989.
- [PZ81] J. P. Perdew and A. Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B*, 23:5048, 1981.
- [PZD<sup>+</sup>95] M. Prencipe, A. Zupan, R. Dovesi, E. Aprà, and V. R. Saunders. Ab initio study of the structural properties of LiF, NaF, KF, LiCl, NaCl, and KCl. *Phys. Rev. B*, 51:3391, 1995.
- [PZF93] J. P. Perdew, P. Ziesche, and C. Fiolhais. Formation energies of metallic voids, edges, and steps: Generalized liquid-drop model. *Phys. Rev. B*, 47:16460, 1993.
- [RAB<sup>+</sup>96] A. Rubio, J. A. Alonso, X. Blase, L. C. Balbás, and S. G. Louie. Ab Initio Photoabsorption Spectra and Structures of Small Semiconductor and Metal Clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 77:247, 1996.
- [RCAJ82] P. J. Reynolds, D. M. Ceperley, B. J. Alder, and W. A. Lester Jr. Fixed-node quantum Monte Carlo for molecules. *J. Chem. Phys.*, 77:5593, 1982.
- [RD81] J. H. Rose and J. F. Dobson. Face dependent surface energies of simple metals. *Solid State Comm.*, 37:91, 1981.
- [RG75] M. Rasolt and D. J. Geldart. Gradient Corrections in the Exchange and Correlation Energy of an Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev. Lett.*, 35:1234, 1975.
- [RG76] M. Rasolt and D. J. Geldart. Exchange and correlation energy of an inhomogeneous electron gas at metallic densities. *Phys. Rev. B*, 13:1477, 1976.
- [Roo51] C. C. J. Roothaan. New developments in molecular orbital theory. *Rev. Mod. Phys.*, 23:69, 1951.
- [SB01] F. Sottile and P. Ballone. Fixed-node diffusion Monte Carlo computations for closed-shell jellium spheres. *Phys. Rev. B*, 64:045105, 2001.
- [SBH95] J. Schöchlín, K. P. Bohnen, and K. M. Ho. Structure and dynamics at the Al(111)-surface. *Surf. Sci.*, 324:113, 1995.

- [Sch87] H. E. Schaefer. Investigation of thermal equilibrium vacancies in metals by positron annihilation. *Phys. Status Solidi*, 102:47, 1987.
- [SDR<sup>+</sup>98] V.R. Saunders, R. Dovesi, C. Roetti, M. Causà, N.M. Harrison, R. Orlando, and C.M. Zicovich-Wilson. *CRYSTAL98 User's Manual*. University of Torino, 1998.
- [SFM00] V. Schott, M. Fähnle, and P. A. Madden. Theory of self-diffusion in alkali metals: I. Results for monovacancies in Li, Na and K. *J. Phys.: Condens. Matter*, 12:1171, 2000.
- [Sha71] L. J. Sham. *Computational methods in band theory*. P. M. Marcus and J. F. Janak and A. R. Williams (Ed.), Plenum Press, New York, 1971.
- [SPK00] M. Seidl, J. P. Perdew, and S. Kurth. Density functionals for the strong-interaction limit. *Phys. Rev. A*, 62:12502, 2000.
- [SSTP03] V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, J. Tao, and J. P. Perdew. Comparative assessment of a new nonempirical density functional: molecules and hydrogen-bonded complexes. *J. Chem. Phys.*, 119:12129, 2003.
- [SSTP04] V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, J. Tao, and J. P. Perdew. Tests of a ladder of density functionals for bulk solids and surfaces. *Phys. Rev. B*, 69:75102, 2004.
- [Tel62] E. Teller. On the stability of molecules in the Thomas-Fermi theory. *Rev. Mod. Phys.*, 34:627, 1962.
- [Tho27] L. H. Thomas. The calculation of atomic fields. *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 23:542, 1927.
- [TM77] W. R. Tyson and W. A. Miller. Surface free energies of solid metals: Estimation from liquid surface tension measurements. *Surf. Sci.*, 62:267, 1977.
- [TM91] N. Troullier and J. L. Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B*, 43:1993, 1991.
- [Tor89] V. Torczon. Multi-Directional Search: A Direct Search Algorithm for Parallel Machines. *Ph.D. Thesis*, Rice University: Houston, 1989.
- [TPSS03] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, and G. E. Scuseria. Climbing the density functional ladder: nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids. *Phys. Rev. Lett.*, 91:146401, 2003.
- [TSS<sup>+</sup>00] W. M. Temmerman, A. Svane, Z. Szotek, H. Winter, and S. Beiden. *On the implementation of the Self-Interaction Corrected Local Spin Density Approximation for d- and f-electron systems*, in Electronic Structure and Physical Properties of Solids, Lecture Notes in Physics, Hugues Dreyssé (Ed.), Springer, 2000.

- [TSSW98] W. M. Temmerman, A. Svane, Z. Szotek, and H. Winter. *Applications of self-interaction corrections to localized states*. in solids in electronic density functional theory: recent progress and new directions, J. F. Dobson, G. Vignale, and M. P. Das (Ed.), Plenum, New York, 1998.
- [TZCH97] D. E. Turner, Z. Z. Zhu, C. T. Chan, and K. M. Ho. Energetics of vacancy and substitutional impurities in aluminum bulk and clusters. *Phys. Rev. B*, 55:13842, 1997.
- [Van90] D. Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B*, 41:7892, 1990.
- [Č66] J. Čížek. On the Correlation Problem in Atomic and Molecular Systems. Calculation of Wavefunction Components in Ursell-Type Expansion Using Quantum-Field Theoretical Method. *J. Chem Phys.*, 45:4256, 1966.
- [Č69] J. Čížek. *Adv. Chem Phys.*, 14:35, 1969.
- [VRSK98] L. Vitos, A. V. Ruban, H. L. Skriver, and J. Kollár. The surface energy of metals. *Surf. Sci.*, 411:186, 1998.
- [VVS98] T. V.-Voorhis and G. E. Scuseria. A novel form for the exchange-correlation energy functional. *J. Chem. Phys.*, 109:400, 1998.
- [vW35] C. F. von Weizsaecker. Zur Theorie der Kernmassen. *Z. Phys.*, 96:431, 1935.
- [VWN80] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Can. J. Phys.*, 58:1200, 1980.
- [Waw75] H. Wawra. The surface energy of solid materials as measured by ultrasonic and conventional test methods. *Z. Metallkd.*, 66:395, 1975.
- [WB94] J. A. White and D. M. Bird. Implementation of gradient-corrected exchange-correlation potentials in Car-Parrinello total-energy calculations. *Phys. Rev. B*, 50:4954, 1994.
- [WC88] R. M. Wentzcovitch and M. L. Cohen. Theoretical model for the hcp-bcc transition in Mg. *Phys. Rev. B*, 37:5571, 1988.
- [WFA94] A.F. Wright, P.J. Feibelman, and S. R. Atlas. First-principles calculation of the Mg(0001) surface relaxation. *Surf. Sci.*, 302:215, 1994.
- [Wig38] E. P. Wigner. *Trans. Faraday Soc.*, 34:678, 1938.
- [YL89] R. Yu and P. K. Lam. First-principles total-energy study of hydrogen adsorption on Be(0001). *Phys. Rev. B*, 39:5035, 1989.
- [YPK00a] Z. Yan, J. P. Perdew, and S. Kurth. Density functional for short-range correlation: accuracy of the random phase approximation for isoelectronic energy changes. *Phys. Rev. B*, 61:16430, 2000.

- [YPK<sup>+</sup>00b] Z. Yan, J. P. Perdew, S. Kurth, C. Fiolhais, and L. Almeida. Density-functional versus wave-function methods: Toward a benchmark for the jellium surface energy. *Phys. Rev. B*, 61:2595, 2000.
- [YS04] D. Yu and M. Scheffler. First-principles study of low-index surfaces of lead. *Phys. Rev. B*, 70:155417, 2004.
- [ZPF94] P. Ziesche, J. J. Perdew, and C. Fiolhais. Spherical voids in the stabilized jellium model: Rigorous theorems and Padé representation of the void-formation energy. *Phys. Rev. B*, 49:7916, 1994.
- [ZPKN93] P. Ziesche, M. J. Puska, T. Korhonen, and R. M. Nieminen. Spherical voids and clusters in the stabilized jellium model: self-consistent Kohn-Sham calculations. *J. Phys.: Condens. Matter*, 5:9049, 1993.